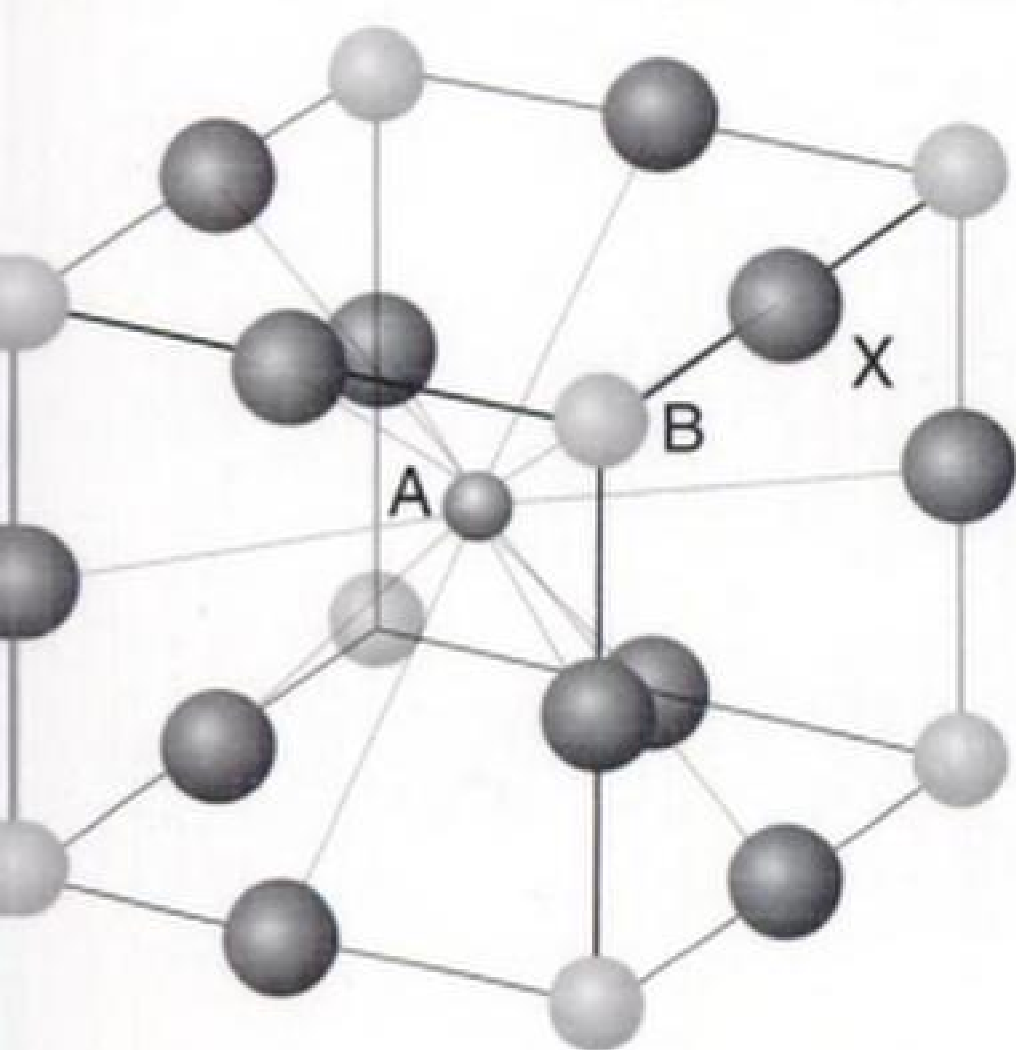
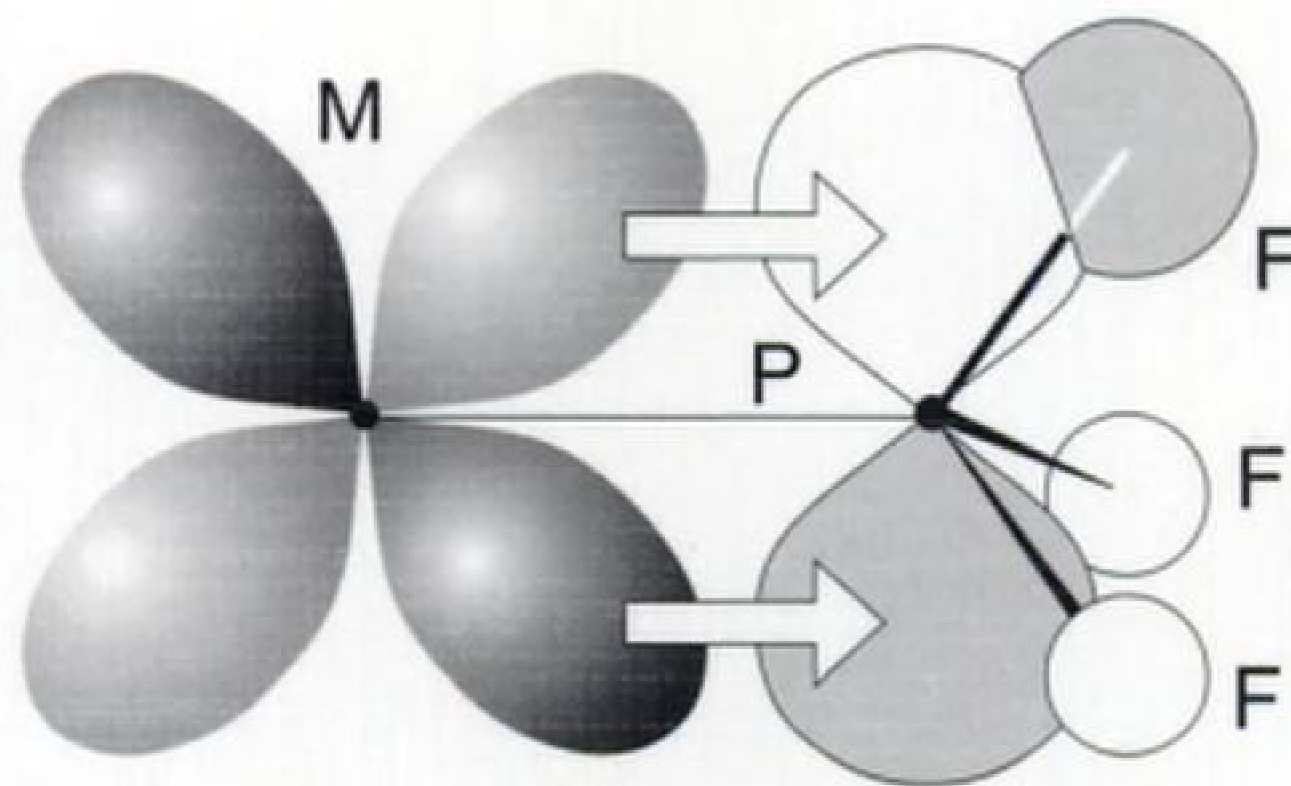
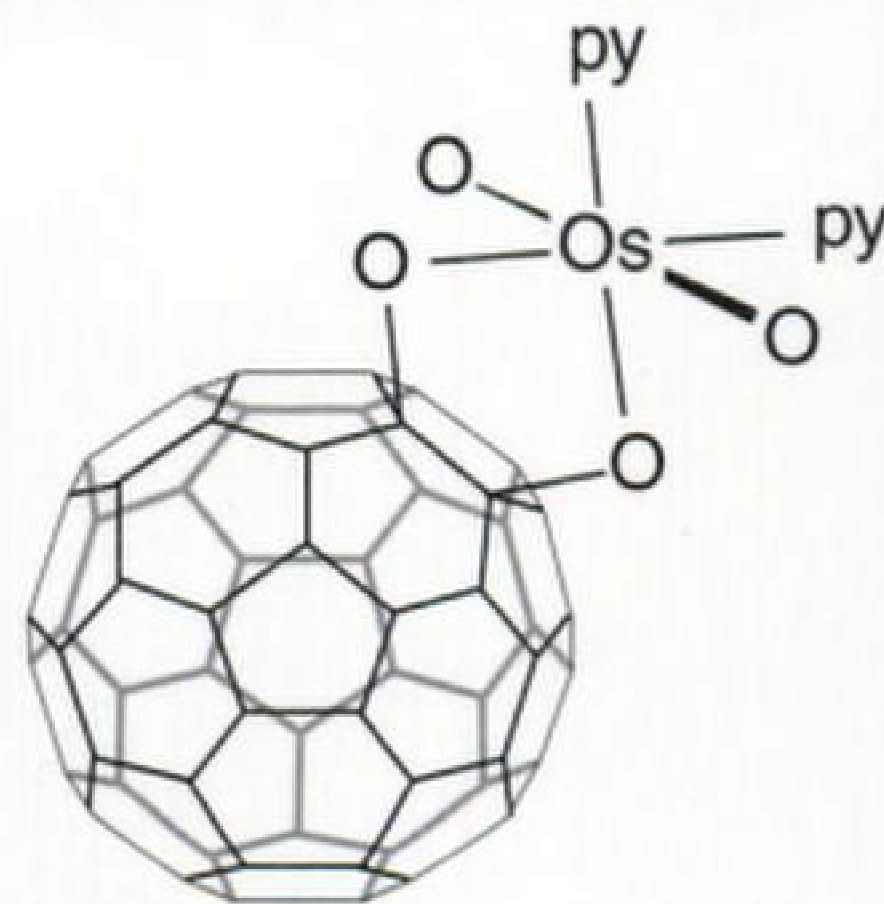
CHIMIE INORGANIQUE

•SHRIVER•ATKINS•

Traduction de la 3e édition américaine par André Pousse







De Boeck Université

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

CHIMIE INORGANIQUE

• D.F. SHRIVER • P.W. ATKINS •

Professeur de chimie,
Northwestern University, Evanston, Illinois

Professeur de chimie, Oxford University,
Fellow of Lincoln College

Traduction de la 3e édition américaine par
André Pousse, Université de Strasbourg 1

De Boeck Université

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net

Ouvrage original :
Inorganic Chemistry, Third Edition, by D.F. Shriver and P.W. Atkins
© D.F. Shriver and P.W. Atkins, 1999
This translation of *Inorganic Chemistry*, Third Edition, originally published in English in 1999 is published by arrangement with Oxford University Press.
Cette traduction de *Inorganic Chemistry*, troisième édition, parue pour la première fois en anglais en 1999, est publiée avec l'autorisation d'Oxford University Press.
All rights reserved.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : http://www.deboeck.be

© De Boeck Université s.a., 2001
1re édition
171, rue de Rennes, F-75006 Paris
rue des Minimes 39, B-1000 Bruxelles
Pour la traduction et l'adaptation française

Tous droits réservés pour tous pays.
Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Espagne

Dépôt légal :
Bibliothèque Nationale, Paris : janvier 2001
Bibliothèque Royale Albert Ier, Bruxelles : 2001/0074/48

ISBN 2-7445-0110-7

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Sommaire

Partie 1 **Fondements** *1*

1 Structure atomique *3*
2 Les structures des solides simples *35*
3 Structure moléculaire et liaison *65*
4 Symétrie moléculaire *117*
5 Acides et bases *143*
6 Oxydation et réduction *177*
7 Complexes des métaux *d* *211*

Partie 2 **Chimie systématique des éléments** *251*

8 L'hydrogène *253*
9 Les métaux *283*
10 Les groupes du bore et du carbone *331*
11 Les groupes de l'azote et de l'oxygène *373*
12 Les halogènes et les gaz nobles *405*

Partie 3 **Sujets d'avant-garde** *435*

13 Les spectres électroniques des complexes *437*
14 Mécanismes de réaction des complexes des métaux de transition *467*
15 Composés organométalliques des groupes principaux *499*
16 Composés organométalliques des blocs *d* et *f* *537*
17 Catalyse *583*
18 Structures et propriétés des solides *615*
19 Chimie bioinorganique *645*

Pour en savoir plus *675*
Appendices *694*
Réponses aux autotests et aux exercices *733*
Remerciements pour les droits de reproduction *742*
Index des formules *743*
Index des sujets *749*

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Table des matières

Partie 1 **Fondements** *1*

1 Structure atomique *3*

L'origine des éléments *4*
1.1 La nucléosynthèse des éléments légers *5*
1.2 La nucléosynthèse des éléments lourds *6*
1.3 La classification des éléments *7*

La structure des atomes hydrogénoïdes *10*
1.4 Quelques éléments de mécanique quantique *10*
1.5 Orbitales atomiques *11*

Les atomes polyélectroniques *17*
1.6 Pénétration et blindage *17*
1.7 Le principe de construction *20*
1.8 Paramètres atomiques *23*

Pour en savoir plus *33*
Exercices *33*
Problèmes *34*

2 Les structures des solides simples *35*

L'empilement des sphères *36*
2.1 Mailles élémentaires et description de la structure cristalline *36*
2.2 L'empilement compact des sphères *36*
2.3 Trous dans les structures compactes *37*

Les structures des métaux *39*
2.4 Polytypisme *39*
2.5 Structures non compactes *39*
2.6 Polymorphisme des métaux *41*
2.7 Rayons atomiques des métaux *42*
2.8 Alliages *43*

Solides ioniques *44*
2.9 Structures caractéristiques des solides ioniques *45*
2.10 La rationalisation des structures *49*
2.11 Énergétique de la liaison ionique *52*
2.12 Conséquences des enthalpies réticulaires *58*

Pour en savoir plus *63*
Exercices *63*
Problèmes *64*

3 Structure moléculaire et liaison *65*

Structures de Lewis : révision *65*
3.1 La règle de l'octet *65*
3.2 Structure et propriétés des liaisons *70*
3.3 Le modèle VSEPR *74*

Théorie de la liaison de valence *77*
3.4 La molécule d'hydrogène *77*
3.5 Molécules diatomiques homonucléaires *78*
3.6 Molécules polyatomiques *78*

Théorie des orbitales moléculaires *81*
3.7 Présentation de la théorie *81*
3.8 Molécules diatomiques homonucléaires *84*
3.9 Molécules diatomiques hétéronucléaires *89*
3.10 Propriétés des liaisons selon le formalisme des orbitales moléculaires *92*

Orbitales moléculaires des molécules polyatomiques *94*
3.11 La construction des orbitales moléculaires *94*
3.12 Les molécules polyatomiques en général *97*
3.13 Forme moléculaire en termes d'orbitales moléculaires *102*

Théorie des orbitales moléculaires des solides *104*
3.14 Bandes d'orbitales moléculaires *105*
3.15 Semi-conducteurs *110*
3.16 Supraconducteurs *112*

Pour en savoir plus *113*
Exercices *113*
Problèmes *115*

4 Symétrie moléculaire *117*

Introduction à l'analyse de la symétrie *117*
4.1 Opérations de symétrie et éléments de symétrie *117*
4.2 Groupes ponctuels des molécules *120*

Applications de la symétrie *124*
4.3 Molécules polaires *124*
4.4 Molécules chirales *125*

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net

Les symétries des orbitales *126*
4.5 Tableaux de caractères et notations de symétrie *126*
4.6 Interprétation des tableaux de caractères *128*
4.7 Construction des orbitales moléculaires *130*
Les symétries des vibrations moléculaires *132*
4.8 Molécules vibrantes : les modes de vibration *132*
4.9 Considérations de symétrie *134*
Pour en savoir plus *140*
Exercices *140*
Problèmes *141*

5 Acides et bases *143*

Acidité de Brønsted *143*
5.1 Équilibres de transfert de protons dans l'eau *144*
5.2 Nivellement par le solvant *148*
Variations périodiques de l'acidité de Brønsted *149*
5.3 Variations périodiques de la force des acides aqua *150*
5.4 Oxoacides simples *151*
5.5 Oxydes anhydres *154*
5.6 Formation de composés polyoxo *155*
Acidité de Lewis *159*
5.7 Exemples d'acides et de bases de Lewis *159*
5.8 Acides des groupes du bore et du carbone *161*
5.9 Acides des groupes de l'azote et de l'oxygène *162*
5.10 Acidité des halogènes *164*
Systématique des acides et des bases de Lewis *165*
5.11 Types de réaction fondamentaux *165*
5.12 Acides et bases durs et mous *167*
5.13 Paramètres thermodynamiques de l'acidité *169*
5.14 Solvants acides et basiques *170*
Réactions acide-base hétérogènes *173*
Pour en savoir plus *174*
Exercices *174*
Problèmes *175*

6 Oxydation et réduction *177*

Extraction des éléments *177*
6.1 Éléments extraits par réduction *178*
6.2 Éléments extraits par oxydation *183*
Potentiels de réduction *184*
6.3 Demi-réactions rédox *185*
6.4 Facteurs cinétiques *189*
Stabilité rédox dans l'eau *193*
6.5 Réactions avec l'eau *193*
6.6 Dismutation *195*
6.7 Oxydation par l'oxygène atmosphérique *196*
Présentation schématique des potentiels *197*
6.8 Diagrammes de Latimer *197*
6.9 Diagrammes de Frost *200*
6.10 Influence du pH *204*
Influence de la formation des complexes sur les potentiels *207*
Pour en savoir plus *208*
Exercices *209*
Problèmes *210*

7 Complexes des métaux *d* *211*

Structures et symétries *212*
7.1 Constitution *212*
7.2 Ligands représentatifs et nomenclature *220*
7.3 Isomérie et chiralité *223*
Liaison et structure électronique *227*
7.4 Théorie du champ cristallin *227*
7.5 Structures électroniques des complexes tétracoordinés *233*
7.6 Théorie du champ des ligands *236*
Réactions des complexes *240*
7.7 Équilibres de coordination *241*
7.8 Vitesses et mécanismes de la substitution des ligands *245*
Pour en savoir plus *247*
Exercices *248*
Problèmes *249*

Partie 2 Chimie systématique des éléments *251*

8 L'hydrogène *253*

L'élément *253*
8.1 Propriétés nucléaires *254*
8.2 Atomes et ions hydrogène *255*
8.3 Propriétés et réactions du dihydrogène *256*
La classification des composés de l'hydrogène *259*
8.4 Composés moléculaires *260*
8.5 Hydrures salins *263*
8.6 Hydrures métalliques *264*
Synthèse et réactions des composés de l'hydrogène *265*
8.7 Stabilité et synthèse *266*
8.8 Schémas réactionnels des composés de l'hydrogène *268*
Les hydrures déficitaires en électrons du groupe du bore *270*
8.9 Le diborane *270*
8.10 L'ion tétrahydroborate *273*
8.11 Les hydrures d'aluminium et de gallium *274*

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Hydrures équilibrés en électrons du groupe du carbone *275*
8.12 Silanes *275*
8.13 Germane, stannane et plombane *277*
Composés riches en électrons des Groupes 15/V à 17/VII *277*
8.14 Ammoniac *278*
8.15 Phosphine, arsine et stibine *278*
8.16 Eau *279*
8.17 Sulfure, séléniure et tellurure d'hydrogène *280*
8.18 Halogénures d'hydrogène *280*
Pour en savoir plus *280*
Exercices *281*
Problèmes *281*

9 Les métaux *283*
Propriétés générales des métaux *283*
Les métaux du bloc *s* *286*
9.1 État naturel et isolement *286*
9.2 Réactions rédox *286*
9.3 Composés binaires *287*
9.4 Formation des complexes *288*
9.5 Oxydes, électrures et alcalures riches en métal *289*
Les métaux du bloc *d* *291*
9.6 État naturel et extraction *291*
9.7 Degrés d'oxydation élevés *292*
9.8 Degrés d'oxydation intermédiaires *300*
9.9 Composés des métaux *d* à liaison métal-métal *302*
9.10 Caractère noble *308*
9.11 Sulfures métalliques et sulfures complexes *309*
Les éléments du Groupe 12 *312*
9.12 État naturel et extraction *312*
9.13 Réactions rédox *313*
9.14 Chimie de coordination *314*
Les métaux du bloc *p* *314*
9.15 État naturel et extraction *315*
9.16 Groupe 13/III *316*
9.17 Étain et plomb *318*
9.18 Bismuth *319*
Les métaux du bloc *f* *320*
9.19 État naturel et extraction *320*
9.20 Lanthanides *321*
9.21 Actinides *324*
Pour en savoir plus *327*
Exercices *327*
Problèmes *328*

10 Les groupes du bore et du carbone *331*
Les éléments *331*
Le groupe du bore (Groupe 13/III) *333*
10.1 État naturel et obtention *333*
10.2 Composés du bore et des éléments électronégatifs *333*
10.3 Clusters du bore *339*
10.4 Synthèse des boranes et des borohydrures *345*
10.5 Métallaboranes *348*
10.6 Carboranes *349*
Le groupe du carbone (Groupe 14/IV) *351*
10.7 État naturel et obtention *351*
10.8 Diamant et graphite *352*
10.9 Composés du carbone avec les éléments électronégatifs *356*
10.10 Carbures *361*
10.11 Silicium et germanium *364*
10.12 Composés du silicium avec les éléments électronégatifs *364*
10.13 Composés oxygène-silicium étendus *365*
10.14 Aluminosilicates *366*
10.15 Siliciures *369*
Pour en savoir plus *370*
Exercices *370*
Problèmes *371*

11 Les groupes de l'azote et de l'oxygène *373*
Les éléments *373*
Le groupe de l'azote *375*
11.1 État naturel et obtention des corps simples *375*
11.2 Activation de l'azote *377*
11.3 Halogénures *378*
11.4 Oxydes et chimie rédox aqueuse *380*
11.5 Composés de l'azote avec le phosphore *389*
Le groupe de l'oxygène *390*
11.6 État naturel et obtention des corps simples *390*
11.7 Halogénures *392*
11.8 L'oxygène et les oxydes du bloc *p* *394*
11.9 Oxydes métalliques *398*
11.10 Sulfures, séléniures et tellurures métalliques *399*
11.11 Composés cycliques et clusters du bloc *p* *400*
Pour en savoir plus *402*
Exercices *403*
Problèmes *403*

12 Les halogènes et les gaz nobles *405*
Les éléments *405*
Les halogènes (Groupe 17/VII) *407*
12.1 État naturel et obtention *407*
12.2 Évolution des propriétés *408*
12.3 Pseudohalogènes *412*
12.4 Interhalogènes *412*

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

12.5 Complexes halogénés et polyhalogénures *415*
12.6 Composés oxygénés des halogènes *417*
12.7 Fluorocarbures *427*
Les gaz nobles (Groupe 18/VIII) *428*
12.8 État naturel et obtention *429*
12.9 Composés *429*
Pour en savoir plus *433*
Exercices *433*
Problèmes *434*

Partie 3 **Sujets d'avant-garde** *435*

13 Les spectres électroniques des complexes *437*
Les spectres électroniques des atomes *438*
13.1 Termes spectroscopiques *438*
13.2 Termes d'une configuration d^2 *440*
Les spectres électroniques des complexes *443*
13.3 Transitions du champ des ligands *444*
13.4 Bandes de transfert de charge *447*
13.5 Règles de sélection et intensités *450*
13.6 Luminescence *453*
13.7 Spectres des complexes du bloc *f* *454*
13.8 Dichroïsme circulaire *455*
13.9 Résonance paramagnétique électronique *457*
Liaison et spectres des composés à liaison M–M *459*
13.10 Le fragment ML_5 *459*
13.11 Complexes binucléaires *460*
Pour en savoir plus *462*
Exercices *463*
Problèmes *464*

14 Mécanismes de réaction des complexes des métaux de transition *467*
Réactions de substitution des ligands *467*
14.1 Types de réactivité *468*
14.2 Classification des mécanismes *469*
Substitution des complexes carrés plans *471*
14.3 Nucléophilie du groupe entrant *472*
14.4 Forme du complexe activé *473*
14.5 Chemin réactionnel k_1 *476*
Substitution des complexes octaédriques *476*
14.6 Lois de vitesse et interprétation *476*
14.7 Activation des complexes octaédriques *478*
14.8 Stéréochimie *481*
14.9 Hydrolyse basique *483*
14.10 Réactions d'isomérisation *483*
14.11 Implication du ligand : migration d'alkyle et insertion de CO *485*
Réactions rédox *485*
14.12 Classification des réactions rédox *486*
14.13 Théorie des réactions rédox *486*
14.14 Addition oxydante *491*
Réactions photochimiques *493*
14.15 Réactions immédiates et réactions retardées *493*
14.16 Réactions *d-d* et de transfert de charge *494*
14.17 Transitions dans les systèmes à liaison métal-métal *494*
Pour en savoir plus *495*
Exercices *495*
Problèmes *496*

15 Composés organométalliques des groupes principaux *499*
Classification, nomenclature et structure *500*
15.1 Nomenclature *500*
15.2 Comparaison avec les composés hydrogénés *501*
15.3 Structure et liaison *501*
15.4 Stabilité *502*
15.5 Synthèse *504*
15.6 Schémas réactionnels *506*
Composés ioniques et déficitaires en électrons des Groupes 1, 2 et 12 *511*
15.7 Métaux alcalins *511*
15.8 Métaux alcalino-terreux *513*
15.9 Groupe du zinc *515*
Composés déficitaires en électrons du groupe du bore *516*
15.10 Composés organoboriques *517*
15.11 Composés organoaluminiques *518*
15.12 Composés organométalliques du gallium, de l'indium et du thallium *520*
Composés équilibrés en électrons du groupe du carbone *521*
15.13 Composés organosiliciés *521*
15.14 Composés organométalliques du germanium, de l'étain et du plomb *528*
Composés riches en électrons du groupe de l'azote *530*
15.15 Composés organométalliques de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth *530*
15.16 Composés en chaîne et à liaisons multiples *533*
Pour en savoir plus *534*
Exercices *534*
Problèmes *535*

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

16 Composés organométalliques des blocs *d* et *f* *537*

Liaison *539*
16.1 Décompte des électrons de valence *539*
16.2 Degrés d'oxydation et charges formelles des ligands *543*
Carbonyles du bloc *d* *544*
16.3 Le ligand monoxyde de carbone *544*
16.4 Synthèse des carbonyles *547*
16.5 Structure *547*
16.6 Propriétés et réactions *549*
Autres composés organométalliques *557*
16.7 Ligand hydrogène et ligands hydrocarbures à chaîne ouverte *558*
16.8 Complexes polyène cyclique *563*
16.9 Réactivité des composés organométalliques du début du bloc *d* et du bloc *f* *570*
Liaison métal-métal et clusters métalliques *572*
16.10 Structure *572*
16.11 Synthèses *574*
16.12 Réactions *577*
Pour en savoir plus *579*
Exercices *579*
Problèmes *581*

17 Catalyse *583*

Principes généraux *584*
17.1 Description des catalyseurs *584*
17.2 Propriétés des catalyseurs *586*
Catalyse homogène *588*
17.3 Étapes catalytiques *588*
17.4 Exemples *591*
Catalyse hétérogène *600*
17.5 Nature des catalyseurs hétérogènes *600*
17.6 Étapes catalytiques *604*
17.7 Exemples *606*
Pour en savoir plus *611*
Exercices *612*
Problèmes *613*

18 Structures et propriétés des solides *615*

Quelques principes généraux *615*
18.1 Défauts *616*
18.2 Composés non stœchiométriques *620*
18.3 Diffusion des atomes et des ions *621*
Oxydes et fluorures typiques *625*
18.4 Monoxydes des métaux 3*d* *625*
18.5 Autres oxydes *626*
18.6 Verres *634*
Sulfures modèles et composés apparentés *636*
18.7 Composés MS_2 et intercalation *637*
18.8 Phases de Chevrel *641*
Pour en savoir plus *642*
Exercices *642*
Problèmes *643*

19 Chimie bioinorganique *645*

Éléments des systèmes vivants *646*
19.1 Rôle biologique des ions métalliques *646*
19.2 Biochimie du calcium *648*
19.3 Transport et stockage de l'oxygène *649*
Enzymes utilisant la catalyse acide *655*
19.4 Anhydrase carbonique *655*
19.5 Carboxypeptidases *657*
Catalyse rédox *658*
19.6 Protéines fer-soufre et fer non-hème *659*
19.7 Cytochromes de la chaîne de transport des électrons *661*
19.8 Cytochrome P-450 *664*
19.9 Coenzyme B_{12} *666*
19.10 Fixation de l'azote *668*
19.11 Photosynthèse *669*
Les métaux en médecine *671*
Pour en savoir plus *672*
Exercices *672*
Problèmes *673*

Pour en savoir plus

1 **Nomenclature** *677*
2 **Résonance magnétique** *683*
3 **Théorie des groupes** *687*

Appendices

1 **Propriétés électroniques des éléments** *691*
2 **Potentiels standard** *693*
3 **Tableaux de caractères** *715*
4 **Orbitales de symétrie adaptée** *723*
5 **Diagrammes de Tanabe-Sugano** *729*

Réponses aux autotests et aux exercices *733*

Remerciements pour les droits de reproduction *742*

Index des formules *743*

Index des sujets *749*

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



1 Structure atomique

L'origine des éléments

1.1 La nucléosynthèse des éléments légers
1.2 La nucléosynthèse des éléments lourds
1.3 La classification des éléments

La structure des atomes hydrogénoïdes

1.4 Quelques éléments de mécanique quantique
1.5 Orbitales atomiques

Les atomes polyélectroniques

1.6 Pénétration et blindage
1.7 Le principe de construction
1.8 Paramètres atomiques

Pour en savoir plus

Exercices

Problèmes

Ce chapitre présente notre conception actuelle de l'origine et de la nature de la matière dans notre système solaire. Il étudie ensuite les propriétés atomiques des éléments et explique la structure atomique d'après le comportement des électrons dans l'atome. Nous passons en revue les tendances de certains paramètres atomiques comme le rayon et l'espacement des niveaux d'énergie, et nous expliquons ces tendances par les résultats de la théorie quantique. Les concepts de la théorie quantique sont présentés de façon qualitative en insistant sur les représentations graphiques plutôt que sur la rigueur mathématique. On rappellera certains paramètres atomiques rencontrés dans les cours précédents, tels que les rayons atomiques et ioniques, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité. Dans les chapitres ultérieurs, nous verrons à quel point ces paramètres sont utiles pour organiser les tendances observées pour les propriétés physiques et chimiques et les structures des composés inorganiques.

L'observation de l'expansion de l'univers a conduit à la conception actuelle selon laquelle, il y a environ 15 milliards d'années, l'univers était concentré en une région ponctuelle qui a explosé lors d'un évènement appelé le **Big Bang**. La température initiale immédiatement après le Big Bang étant estimée à environ **10^9 K**, les particules fondamentales produites par l'explosion avaient trop d'énergie cinétique pour se lier dans les formes que nous connaissons aujourd'hui. Mais l'univers s'est refroidi en s'étendant, les particules ont ralenti et ont commencé aussitôt à se coller les unes aux autres sous l'influence de plusieurs forces. En particulier, l'**interaction forte**, une force très puissante à faible rayon d'action qui s'exerce entre les nucléons (les protons et les neutrons), a rassemblé ces particules sous forme de noyaux. Lorsque la température a encore diminué, la **force électromagnétique**, une force relativement faible mais à grand rayon d'action, a lié les électrons aux noyaux pour former les atomes.

Les propriétés des seules particules subatomiques que nous ayons à prendre en compte sont résumées dans le tableau 1.1. Les quelque 110 éléments connus formés par ces particules subatomiques sont caractérisés par leur **numéro atomique *Z***, le nombre de protons du noyau d'un atome de cet élément. De nombreux éléments ont plusieurs **isotopes**, des atomes ayant le même numéro atomique mais des masses différentes. Ces isotopes sont caractérisés par leur **nombre de masse *A***, le nombre total de protons et de neutrons du noyau ; A est parfois appelé plus justement « nombre de nucléons ». L'hydrogène, par exemple, possède trois isotopes. Pour chacun d'eux, $Z = 1$, ce qui indique que le noyau contient un proton. Pour l'isotope le plus abondant, $A = 1$, et on le note ^{1}H : son noyau est constitué d'un seul proton. Pour le deutérium, beaucoup moins abondant (seulement 1 atome pour 6000), $A = 2$. Ce nombre de masse indique que, en plus du proton, le noyau contient un neutron. La notation

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net

Tableau 1.1 Particules subatomiques utiles en chimie

Particule	Symbole	Masse/u*	Nombre de masse	Charge/e†	Spin
Électron	e^-	$5,486 \times 10^{-4}$	0	−1	1/2
Proton	p	1,0073	1	+1	1/2
Neutron	n	1,0087	1	0	1/2
Photon	γ	0	0	0	1
Neutrino	ν	c,0	0	0	1/2
Positon	e^+	$5,486 \times 10^{-4}$	0	+1	1/2
Particule α	α	[noyau $^4_2He^{2+}$]	4	+2	0
Particule β	β	[e^- éjecté du noyau]	0	−1	1/2
Photon γ	γ	[Rayonnement électro-magnétique du noyau]	0	0	1

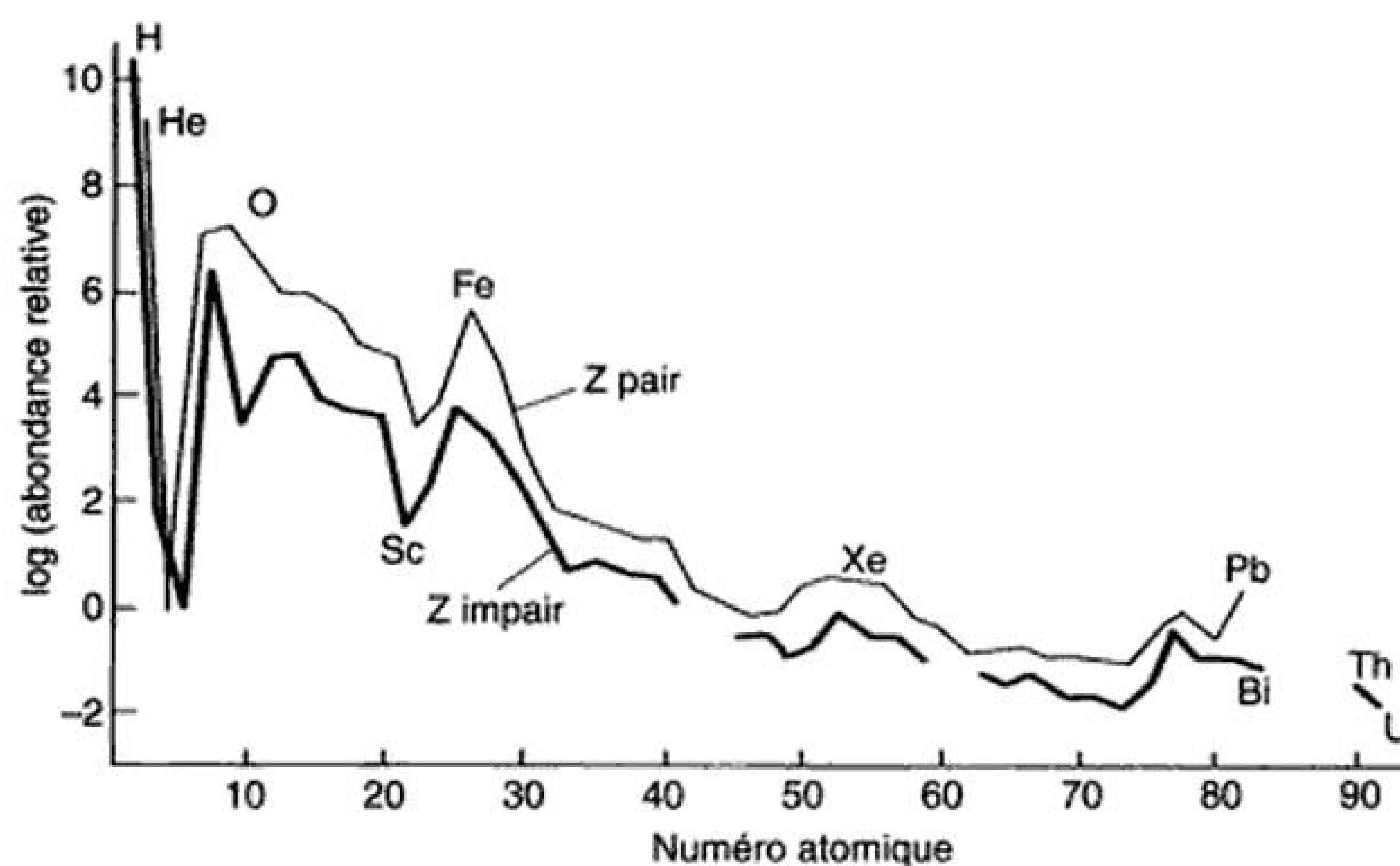
* Les masses sont exprimées en unités de masse atomique, u ; 1 u = $1,6605 \times 10^{-27}$ kg.

† La charge élémentaire e vaut $1,602 \times 10^{-19}$ C.

formelle du deutérium est ^2H, mais on le note couramment D. Le troisième isotope de l'hydrogène, à courte durée de vie et radioactif, est le tritium (^3H ou T). Son noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons. Dans certains cas, il est intéressant d'indiquer le numéro atomique de l'élément par un indice à gauche ; les trois isotopes de l'hydrogène sont donc notés ^1_1H, ^2_1H et ^3_1H.

L'origine des éléments

Si les conceptions actuelles sont exactes, **2 h** environ après la naissance de l'univers, la température s'était abaissée au point que la plus grande partie de la matière était sous forme d'atomes d'hydrogène **(89 %)** et d'atomes d'hélium **(11 %)**. Dans un certain sens, il ne s'est pas passé grand-chose depuis cette époque puisque, comme le montre la figure 1.1, l'hydrogène et l'hélium restent les éléments les plus abondants dans l'univers. Cependant, les réactions nucléaires ont formé un grand assortiment d'autres éléments et ont accru de façon incommensurable la variété de la matière dans l'univers.



1.1 Abondances des éléments dans l'univers. Les éléments à *Z* impair sont moins stables que leurs voisins à *Z* pair. Les abondances sont relatives au nombre d'atomes de chaque élément par rapport à Si pris égal à 10^6.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

1.1 La nucléosynthèse des éléments légers

Les premières étoiles ont été formées par la condensation gravitationnelle de nuages d'atomes H et He. La compression de ces nuages sous l'influence de la gravité y a provoqué des températures et des densités élevées et des réactions de fusion ont commencé lorsque les noyaux se sont interpénétrés. Ces premières réactions nucléaires sont très proches de celles que l'on étudie maintenant pour mettre au point la fusion nucléaire contrôlée.

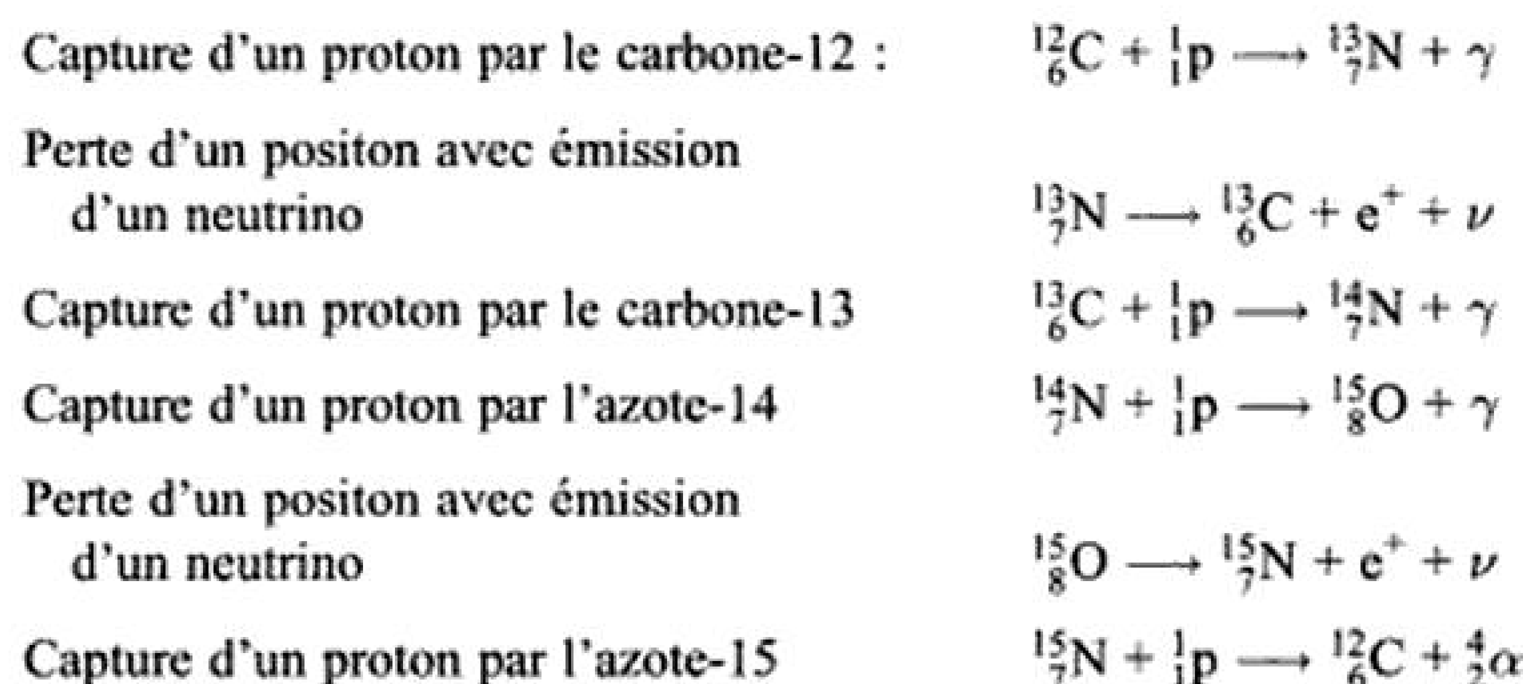
De l'énergie se dégage lorsque des noyaux légers fusionnent pour donner des éléments de plus grand numéro atomique. Par exemple, la réaction nucléaire où une particule α (un noyau de ^{4}He, constitué de deux protons et de deux neutrons) fusionne avec un noyau de carbone-12 pour donner un noyau d'oxygène-16 et un photon γ s'écrit :



$$^{12}_{6}C + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{16}_{8}O + \gamma$$

Cette réaction dégage **7,2 MeV**[1]. Les réactions nucléaires sont beaucoup plus énergétiques que les réactions chimiques habituelles parce que l'interaction forte est beaucoup plus forte que la force électromagnétique qui lie les électrons aux atomes. Alors qu'une réaction chimique typique peut libérer environ **10^3 kJ.mol^{-1}**, une réaction nucléaire libère typiquement une énergie un million de fois plus grande, soit environ **10^9 kJ.mol^{-1}**. Dans cette équation nucléaire, le **nucléide**, un noyau ayant un numéro atomique Z et un nombre de masse A particuliers, est désigné par $^{A}_{Z}\mathbf{E}$, où **E** est le symbole chimique de l'élément. Remarquez que, dans une équation nucléaire équilibrée, la somme des masses des réactifs est égale à la somme des masses des produits (**12 + 4 = 16**). Il en est de même pour la somme des numéros atomiques (**6 + 2 = 8**) pourvu que l'électron **e**$^-$, lorsqu'il apparaît sous forme d'une particule β, soit noté $^{0}_{-1}\mathbf{e}$ et que le positon **e**$^+$ soit noté $^{0}_{1}\mathbf{e}$. Le positon est la version chargée positivement de l'électron : il a un nombre de masse nul et une seule charge positive. Lorsqu'il est émis par un nucléide, le nombre de masse de ce dernier reste inchangé, mais son numéro atomique diminue de **1** parce que le noyau a perdu une charge positive. Son émission équivaut à la conversion d'un proton du noyau en un neutron : $^{1}_{1}p \longrightarrow ^{1}_{0}n + e^{+} + \nu$. Le neutrino ν est électriquement neutre et a une masse très faible (peut-être nulle).

Les éléments de numéro atomique jusqu'à 26 se sont formés à l'intérieur des étoiles. Ces éléments sont les produits de réactions de fusion nucléaire appelées « combustions nucléaires ». Ces réactions de combustion nucléaire, qu'il ne faudrait pas confondre avec la combustion chimique, impliquent des noyaux de H et He et un cycle de fusion complexe catalysé par des noyaux de C. (Les étoiles nées dans les premières étapes de l'évolution du cosmos manquaient de noyaux de C et ont utilisé des réactions de combustion de H non catalysées). Quelques-unes des réactions nucléaires les plus importantes du cycle sont les suivantes :



Capture d'un proton par le carbone-12 :	$^{12}_{6}C + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{13}_{7}N + \gamma$
Perte d'un positon avec émission d'un neutrino	$^{13}_{7}N \longrightarrow ^{13}_{6}C + e^{+} + \nu$
Capture d'un proton par le carbone-13	$^{13}_{6}C + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{14}_{7}N + \gamma$
Capture d'un proton par l'azote-14	$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{15}_{8}O + \gamma$
Perte d'un positon avec émission d'un neutrino	$^{15}_{8}O \longrightarrow ^{15}_{7}N + e^{+} + \nu$
Capture d'un proton par l'azote-15	$^{15}_{7}N + ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}\alpha$

Le résultat global de cette suite de réactions nucléaires est la conversion de quatre protons (quatre noyaux ^{1}H) en une particule α (un noyau ^{4}He) :



$$4\ ^{1}_{1}p \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + 2\ e^{+} + 2\ \nu + 3\ \gamma$$

[1] Un électron-volt (**1 eV**) est l'énergie nécessaire pour déplacer un électron sous une différence de potentiel de 1 V. Cela signifie que 1 eV = 1,602 $\times 10^{-19}$ J, ce qui est équivalent à 96,48 kJ.mol^{-1} ; 1 MeV = 10^{6} eV.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Ces réactions sont rapides à des températures entre **5** et **10 MK** (**1 MK = 10^6 K**). Nous voyons ici une autre différence entre les réactions nucléaires et les réactions chimiques, parce que ces dernières se produisent à des températures cent mille fois plus basses. Des collisions d'énergie modérée entre des espèces peuvent provoquer des modifications chimiques, mais seules des collisions très vigoureuses peuvent surmonter la barrière d'activation caractéristique de la plupart des processus nucléaires.

Les éléments plus lourds sont produits en quantités significatives lorsque tout l'hydrogène a été consommé et que l'effondrement du cœur de l'étoile porte sa masse volumique à **10^8 kg.m^{-3}** (environ **10^5** fois celle de l'eau) et sa température à **100 MK.** Dans ces conditions extrêmes, la **combustion de l'hélium** devient viable. La faible abondance du béryllium dans l'univers d'aujourd'hui est cohérente avec l'observation que ${}^{8}_{4}Be$ formé par des collisions entre des particules α continue à réagir avec d'autres particules α pour donner le nucléide du carbone ${}^{12}_{6}C$, plus stable :



$${}^{8}_{4}Be + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{12}_{6}C + \gamma$$

Ainsi, l'étape de combustion de l'hélium de l'évolution stellaire ne donne pas du béryllium comme produit final stable ; pour des raisons semblables, elle conduit aussi à de faibles concentrations de lithium et de bore. Les réactions nucléaires qui produisent ces trois éléments sont toujours incertaines, mais ils pourraient résulter de fragmentations de noyaux de C, N et O dues à des collisions avec des particules de haute énergie.

Des éléments peuvent aussi résulter de réactions nucléaires impliquant la capture d'un neutron (n) avec émission d'un proton :



$${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$$

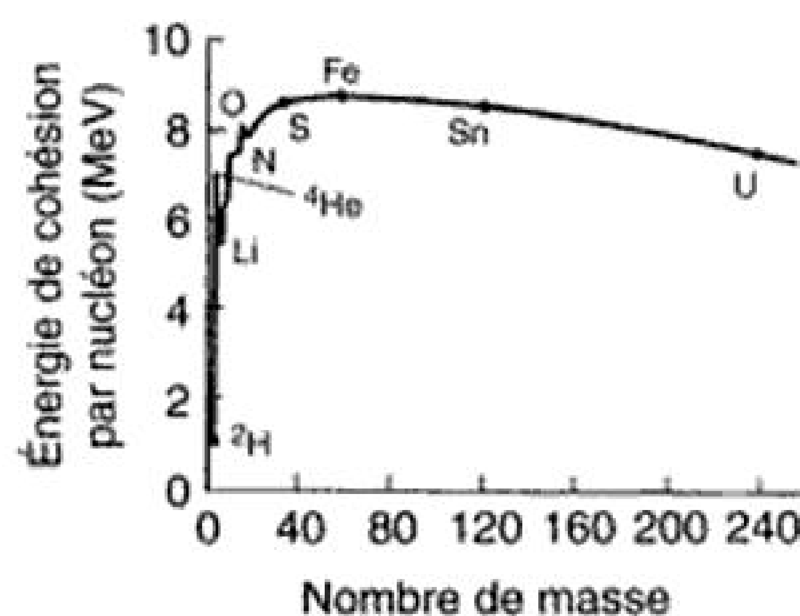
Cette réaction continue à se produire dans notre atmosphère à cause de l'impact des rayons cosmiques et contribue à la concentration constante du carbone-14 radioactif sur la Terre.

La grande abondance du fer et du nickel dans l'univers est cohérente avec le fait qu'ils sont les plus stables de tous les noyaux. Cette stabilité s'exprime sous la forme de l'**énergie de cohésion**, qui représente la différence d'énergie entre le noyau lui-même et le même nombre de protons et de neutrons isolés. Cette énergie de cohésion est souvent présentée sous la forme de la différence de masse entre le noyau et la somme des masses des protons et des neutrons qui le constituent car, selon la théorie de la relativité d'Einstein, la masse et l'énergie sont reliées par $\boldsymbol{E = mc^2}$, où c est la vitesse de la lumière. Par conséquent, si la masse d'un noyau diffère de la somme des masses de ses composants de $\boldsymbol{\Delta m = m_{nucléons} - m_{noyau}}$, son énergie de cohésion est :

$$\mathbf{E = (\Delta m)c^2} \qquad \mathbf{(1)}$$

Une énergie de cohésion positive correspond à un noyau qui possède une énergie plus faible (et une masse plus faible), donc plus favorable, que les nucléons qui le constituent. L'énergie de cohésion de ${}^{56}Fe$, par exemple, est la différence d'énergie entre le noyau de ${}^{56}Fe$ et 26 protons et 30 neutrons.

La figure 1.2 représente l'énergie de cohésion (exprimée en énergie par nucléon en divisant l'énergie de cohésion totale par le nombre de nucléons) de tous les éléments, et nous voyons que le fer (et le nickel) apparaissent au maximum de la courbe, ce qui indique que leurs nucléons sont liés plus fortement que dans tout autre nucléide. Il est plus difficile de discerner sur cette courbe l'alternance des énergies de cohésion lorsque le numéro atomique passe du pair à l'impair ; il y a une alternance similaire des abondances cosmiques, les nucléides de numéro atomique pair étant un peu plus abondants que ceux de numéro atomique impair.



1.2 Énergies de cohésion nucléaire. Plus l'énergie de cohésion est élevée, plus le nucléide est stable. Le nucléide le plus stable est ${}^{56}_{26}Fe$.

Le nombre de masse et la charge globale se conservent dans les réactions nucléaires ; une énergie de cohésion importante indique un noyau stable. Les éléments légers se sont formés par des réactions nucléaires dans les étoiles à partir de l'hydrogène et de l'hélium primordiaux.

1.2 La nucléosynthèse des éléments lourds

Comme les noyaux proches du fer sont les plus stables, les éléments lourds se forment par divers processus qui consomment de l'énergie. Ces processus comprennent la capture de

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

neutrons libres qui ne sont pas présents dans les premiers stades de l'évolution stellaire mais qui se forment plus tard lors de réactions telles que :



$$^{23}_{10}Ne + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{26}_{12}Mg + ^{1}_{0}n$$

Dans un flux de neutrons intense, comme dans une supernova (l'explosion d'une étoile), un noyau donné peut capturer une série de neutrons et devenir un isotope de plus en plus lourd. Cependant, il arrive un moment où le nucléide éjecte un électron du noyau sous la forme d'une particule β (un électron e^- très rapide). Comme la désintégration β ne change pas le nombre de masse du nucléide mais augmente de 1 son numéro atomique (la charge nucléaire augmente de 1 lorsqu'un électron est éjecté), il se forme un nouvel élément. Par exemple :



Capture d'un neutron $\quad ^{98}_{42}Mo + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{99}_{42}Mo + \gamma$

suivie d'une désintégration β avec émission d'un neutrino $\quad ^{99}_{42}Mo \longrightarrow ^{99}_{43}Tc + e^- + \nu$

Le **nucléide-fille**, le produit de la réaction nucléaire ($^{99}_{43}Tc$, un isotope du technétium dans cet exemple) peut absorber un autre neutron et le processus peut continuer, construisant ainsi peu à peu les éléments plus lourds.

Les nucléides lourds se forment par des processus qui comprennent la capture de neutrons suivie d'une désintégration β.

Exemple 1.1 Équilibrer les équations des réactions nucléaires

La synthèse des éléments lourds se fait par des réactions de capture des neutrons dont on pense qu'elles se produisent à l'intérieur d'étoiles froides appelées « géantes rouges ». Une de ces réactions est la conversion de $^{68}_{30}Zn$ en $^{69}_{31}Ga$ par capture d'un neutron pour donner $^{69}_{30}Zn$ qui subit ensuite une désintégration β. Écrivez les équations nucléaires équilibrées de ce processus.

Réponse La capture du neutron augmente de 1 le nombre de masse du nucléide sans changer le numéro atomique (et donc l'identité de l'élément) :



$$^{68}_{30}Zn + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{69}_{30}Zn + \gamma$$

L'excès d'énergie apparaît sous forme d'un photon. La désintégration β, la perte d'un électron par le noyau, ne change pas le nombre de masse mais augmente de 1 le numéro atomique. Comme le numéro atomique du zinc est 30, celui du noyau-fille est $Z = 31$, ce qui correspond au gallium. La réaction nucléaire est :



$$^{69}_{30}Zn \longrightarrow ^{69}_{31}Ga + e^-$$

En fait, il y a aussi émission d'un neutrino, mais on ne peut pas le déduire des données dans la mesure où le neutrino est sans masse et électriquement neutre.

Autotest 1.1 Écrivez l'équation nucléaire équilibrée de la capture d'un neutron par $^{80}_{35}Br$.

1.3 La classification des éléments

Certaines substances que nous reconnaissons maintenant comme des corps simples sont connus depuis l'antiquité : ce sont le carbone, le soufre, le fer, le cuivre, l'argent, l'or et le mercure. Les alchimistes et leurs successeurs immédiats, les premiers chimistes, ont ajouté environ 18 corps simples supplémentaires vers 1800. À cette époque, on a formulé le concept précurseur de la définition moderne du corps simple comme étant une substance constituée d'un seul type d'atome (actuellement, bien sûr, on entend par « type d'atome » un atome ayant un numéro atomique particulier, c'est-à-dire un élément particulier). En 1800, on disposait de diverses techniques expérimentales pour transformer les oxydes et d'autres composés en corps simples. Ces techniques ont été considérablement améliorées par l'introduction de l'électrolyse. La liste des éléments s'est accrue rapidement à la fin du dix-neuvième siècle. Cette croissance a été en partie le résultat du développement de la spectroscopie atomique, dans laquelle on observe que les

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

atomes d'un élément donné excités thermiquement émettent un ensemble particulier de fréquences électromagnétiques. Ces observations spectroscopiques ont rendu beaucoup plus facile la détection d'éléments inconnus.

(a) Schémas et périodicité

Une façon grossière mais utile de classer les éléments consiste à les diviser en **métaux** et **non-métaux**. Les métaux (comme le fer et le cuivre) sont typiquement, à température ambiante, des solides brillants, malléables, ductiles, conducteurs de l'électricité. Les non-métaux sont souvent des gaz (l'oxygène), des liquides (le brome) ou des solides qui ne conduisent pas l'électricité de façon appréciable (le soufre). Les conséquences chimiques de cette classification devraient être claires dès le cours élémentaire de chimie :

1. Les éléments métalliques se combinent aux éléments non-métalliques pour donner des composés qui sont typiquement des solides durs et non volatils (par exemple, le chlorure de sodium).
2. Lorsqu'ils se combinent entre eux, les non-métaux forment souvent des composés moléculaires volatils (comme le trichlorure de phosphore).
3. Lorsque les métaux se combinent (ou simplement se mélangent), ils donnent des alliages qui ont la plupart des caractéristiques physiques des métaux.

Une classification des éléments plus détaillée est celle qu'a conçue D.I. Mendeleev en 1869 ; elle est familière à tout chimiste sous le nom de **tableau périodique**. Mendeleev a disposé les éléments connus dans l'ordre des poids atomiques (masses molaires) croissants. Cet agencement a conduit à des familles d'éléments ayant des propriétés chimiques similaires, qu'il a disposées dans les groupes du tableau périodique. Par exemple, les formules suivantes des composés de certains éléments avec l'hydrogène suggèrent que ces éléments appartiennent à deux groupes différents :

CH_4	NH_3
SiH_4	PH_3
GeH_4	AsH_3
SnH_4	SbH_3

D'autres composés de ces éléments montrent des similitudes familiales, comme CF_4 et SiF_4 pour le premier groupe, et NF_3 et PF_3 pour le second.

Mendeleev s'est concentré sur les propriétés chimiques des éléments. À peu près à la même époque, Lothar Meyer en Allemagne étudiait leurs propriétés physiques et découvrait que des valeurs se répétaient périodiquement lorsque le poids atomique augmentait. La figure 1.3 en montre un exemple classique, où on a porté le volume molaire de l'élément (le volume d'une mole de ses atomes) dans sa forme normale en fonction du numéro atomique.

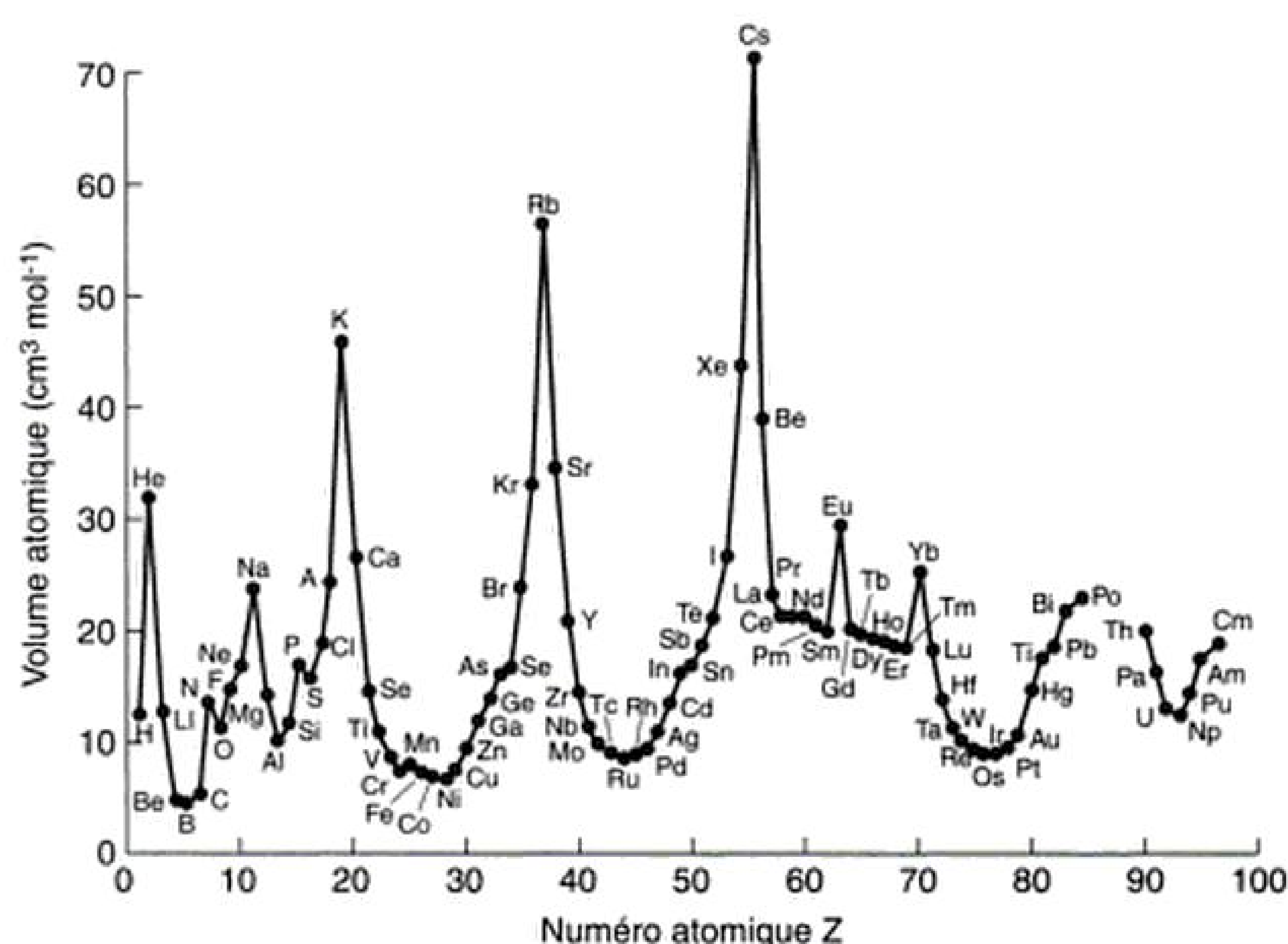
Mendeleev a donné une démonstration spectaculaire de l'utilité du tableau périodique en prédisant correctement les propriétés chimiques générales, comme le nombre de liaisons qu'ils forment, d'éléments inconnus qui correspondaient à des lacunes dans son tableau périodique primitif. Les chimistes inorganiciens utilisent toujours le même processus de raisonnement inductif à partir des évolutions périodiques pour expliquer l'évolution des propriétés physiques et chimiques des composés et pour suggérer des synthèses de composés inconnus. Par exemple, si on constate que le carbone et le silicium appartiennent à la même famille, l'existence des alcènes ($\mathbf{R}_2C{=}C\mathbf{R}_2$) suggère que $\mathbf{R}_2Si{=}Si\mathbf{R}_2$ devrait aussi exister. Les composés ayant des doubles liaisons silicium-silicium (disilaéthènes) existent effectivement, mais ce n'est qu'en 1981 que les chimistes inorganiciens ont réussi à isoler un membre stable de cette famille.

Les éléments sont grossièrement divisés en métaux et non-métaux selon leurs propriétés physiques et chimiques ; l'organisation des éléments en un système qui ressemble au tableau périodique moderne est attribuée à Mendeleev.

(b) Le tableau périodique moderne

La structure générale du tableau périodique moderne est familière depuis les premiers cours de chimie (figure 1.4) et ce qui suit est une révision. Les éléments sont rangés dans

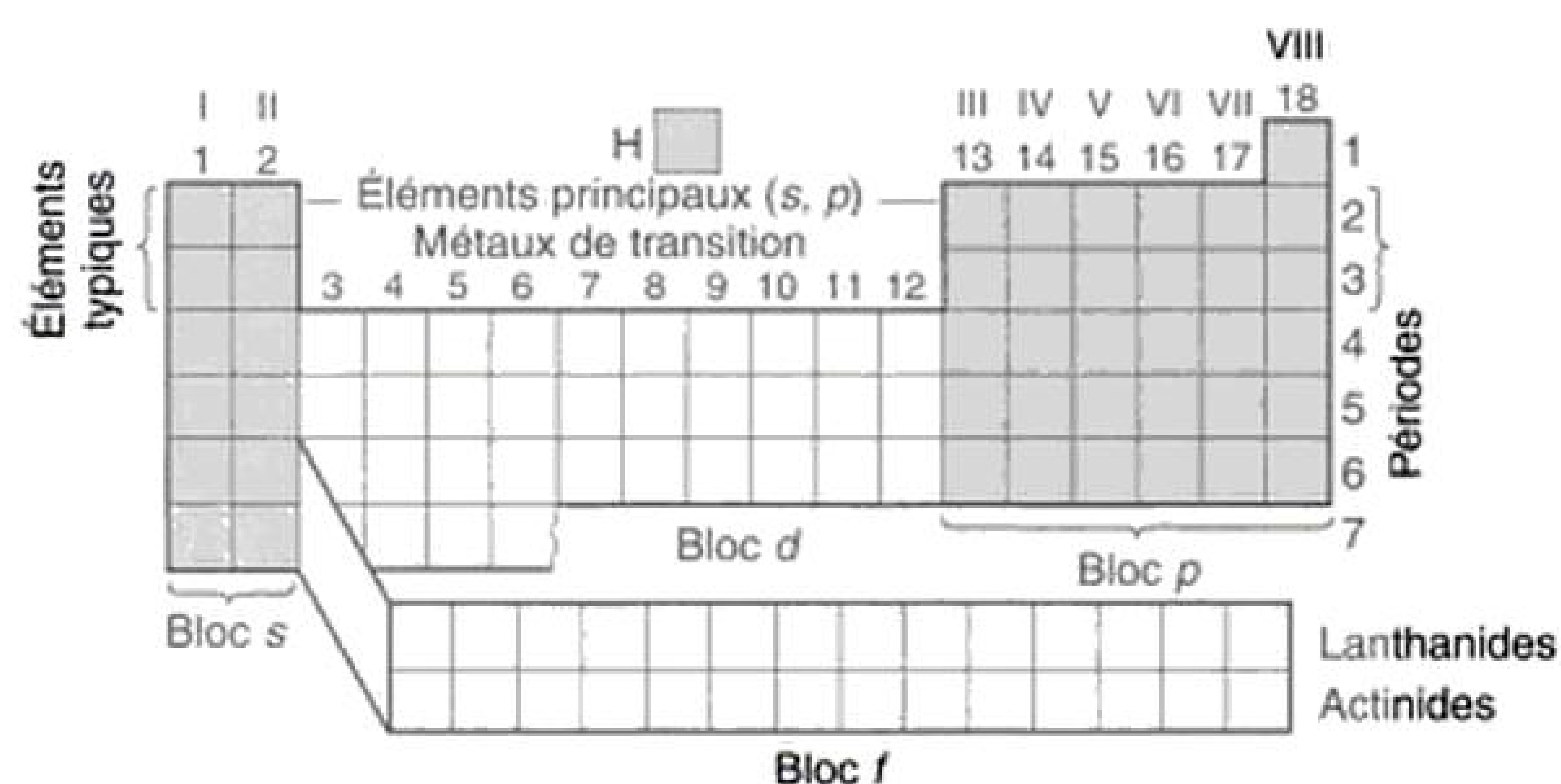
Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



1.3 Périodicité du volume molaire en fonction du numéro atomique.

l'ordre des numéros atomiques et non des masses atomiques, car le numéro atomique nous indique le nombre d'électrons de l'atome et est donc une grandeur plus fondamentale. Les rangées horizontales du tableau périodique sont appelées **périodes** et les colonnes verticales sont appelées **groupes**[2]. Nous utilisons souvent le numéro du groupe pour indiquer la position générale d'un élément : « le gallium est dans le Groupe 13 » ; on peut aussi utiliser l'élément le plus léger du groupe pour désigner celui-ci : « le gallium appartient au groupe du bore ». Les membres du même groupe qu'un élément donné sont les **congénères** de cet élément. Ainsi, le sodium et le potassium sont des congénères du lithium.

Le tableau périodique est divisé en quatre **blocs** qui sont désignés comme le montre la figure 1.4. Les membres des blocs *s* et *p* sont appelés collectivement **éléments des**



1.4 Structure générale du tableau périodique. Les aires teintées indiquent les éléments des groupes principaux. Comparez ce schéma avec le tableau complet en page 2 de couverture pour identifier les éléments appartenant à chaque bloc.

[2] Le système de numérotation des groupes de la figure 4 suit les recommandations de l'IUPAC (l'IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry — est l'organisme international qui recommande la nomenclature, les symboles, les unités et les conventions de signe). Le volume qui indique les conventions pour le tableau périodique et les substances inorganiques est *Nomenclature of inorganic chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford (1990) et est appelé familièrement « Livre rouge » à cause de sa couverture rouge.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

groupes principaux et les éléments du bloc *d* (souvent à l'exception du Groupe 12, le zinc, le cadmium et le mercure) sont appelés collectivement **éléments de transition**. Les éléments du bloc *f* sont divisés en deux séries : ceux de la plus légère (numéros atomiques 57-71) sont les **lanthanides** et ceux de la plus lourde (numéros atomiques 89-103) sont les **actinides**. Les **éléments représentatifs** sont les membres des trois premières périodes des éléments des groupes principaux (de l'hydrogène à l'argon).

Le système de numérotation des groupes est toujours matière à controverse. Dans la figure 1.4, nous donnons à la fois la numérotation traditionnelle des groupes principaux (chiffres romains de I à VIII) et les recommandations actuelles de l'IUPAC, selon lesquelles les groupes des blocs *s*, *p* et *d* sont numérotés de 1 à 18. Les groupes du bloc *f* ne sont pas numérotés parce qu'il y a peu de ressemblances entre les lanthanides et les actinides correspondants situés au-dessous d'eux.

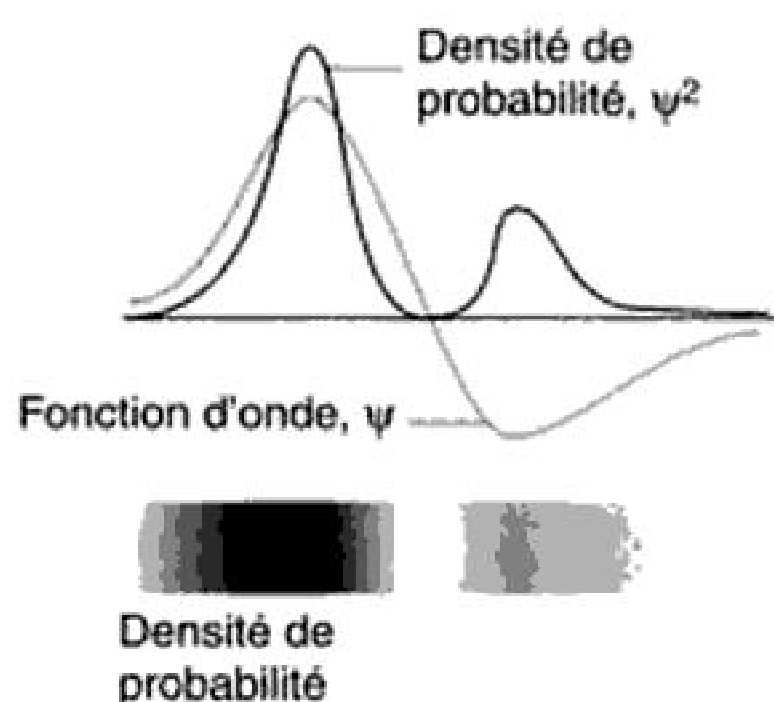
Le tableau périodique est divisé en périodes et en groupes ; les groupes appartiennent à quatre blocs ; les éléments des groupes principaux sont ceux des blocs s et p.

La structure des atomes hydrogénoïdes

L'organisation du tableau périodique est une conséquence directe des variations périodiques de la structure électronique des atomes. En premier lieu, nous examinons les **atomes hydrogénoïdes**, qui possèdent un seul électron et ne sont donc pas soumis aux conséquences complexes des répulsions interélectroniques. Les atomes hydrogénoïdes comprennent des ions comme He^{+} et C^{5+} (qu'on trouve à l'intérieur des étoiles) ainsi que l'atome d'hydrogène lui-même. Nous utilisons ensuite les concepts établis pour ces atomes pour construire une description approximative des structures des **atomes à plusieurs électrons**.[3]

1.4 Quelques éléments de mécanique quantique

Comme les structures électroniques des atomes doivent être exprimées en termes de mécanique quantique, nous devons passer en revue certains des concepts et la terminologie de cette description de la matière. Un concept fondamental de la mécanique quantique est que *la matière possède des propriétés ondulatoires*. Cette caractéristique n'est en général pas évidente pour les objets macroscopiques, mais elle est prédominante pour les particules subatomiques comme l'électron.



1.5 Selon l'interprétation de Born, le carré de la fonction d'onde est une densité de probabilité. La densité de probabilité est nulle sur un nœud. Dans la partie inférieure de la figure, la densité de probabilité est indiquée par la densité de l'ombrage.

Un électron est décrit par une **fonction d'onde** ψ, qui est une fonction des coordonnées spatiales x, y et z et du temps t. Nous interprétons la fonction d'onde en utilisant l'**interprétation de Born**, selon laquelle la *probabilité* de présence de la particule dans une région infinitésimale de l'espace est proportionnelle au carré ψ^2 de la fonction d'onde[4]. Selon cette interprétation, il y a de grandes chances de trouver la particule là où ψ^2 est grand, et on ne trouvera pas la particule là où ψ^2 est nul (figure 1.5). La quantité ψ^2 est appelée **densité de probabilité de présence** de la particule. C'est une densité dans la mesure où le produit de ψ^2 par l'élément de volume infinitésimal $d\tau = dxdydz$ est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron dans cet élément de volume. La probabilité est *égale* à $\psi^2 d\tau$ si la fonction d'onde est **normalisée**, c'est-à-dire si

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

où l'intégration a lieu sur tout l'espace accessible à l'électron. Cette expression affirme simplement que la probabilité totale de trouver l'électron quelque part doit être égale à 1. On peut faire en sorte que toute fonction d'onde remplisse cette condition en la multipliant

[3] L'IUPAC recommande le nom « atomes polyélectroniques ».

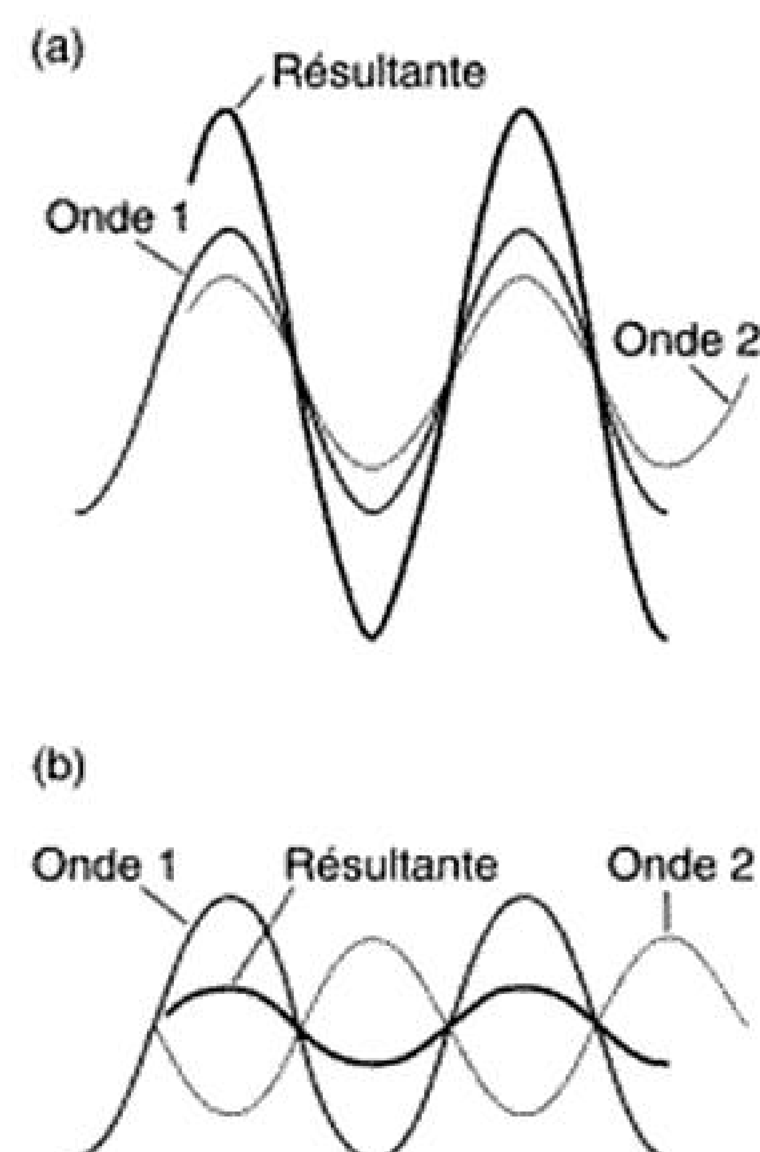
[4] Si la fonction d'onde est une fonction complexe, dans le sens qu'elle possède une partie réelle et une partie imaginaire, la probabilité est proportionnelle au carré de son module $\psi^*\psi$, où ψ^* est le complexe conjugué de ψ. Pour simplifier, nous supposerons en général que ψ est réelle et nous écrirons les formules en conséquence.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

par une **constante de normalisation** N, une constante numérique telle que l'intégrale de l'équation **2** soit réellement égale à 1.

Une conséquence importante de l'interprétation de Born est qu'en mettant l'accent sur la probabilité de présence de l'électron dans diverses régions de l'espace plutôt que sur des prédictions précises sur sa localisation, la mécanique quantique rompt avec le concept classique d'une orbite.

Comme les autres ondes, les fonctions d'onde en général ont des zones d'amplitude positive et des zones d'amplitude négative. Cependant, ce signe n'a pas de signification physique. Lorsque nous voulons interpréter une fonction d'onde, nous devons nous concentrer sur son amplitude, et non sur le fait qu'elle est positive ou négative. Mais le signe de la fonction d'onde est déterminant lorsque deux fonctions d'onde s'étendent sur la même région de l'espace, car, dans ce cas, une zone positive de l'une d'elles peut s'additionner à une zone positive de l'autre pour donner une région d'amplitude accrue. Cette augmentation de l'amplitude est appelée **interférence constructive** (figure 1.6a). Cela signifie que, là où deux fonctions d'onde s'étendent dans la même région de l'espace, ce qui se produit lorsque deux atomes sont assez proches pour former une liaison, on peut avoir une probabilité accrue de trouver les particules dans cette région. Inversement, la zone positive d'une fonction d'onde peut être annulée par la zone négative de la deuxième fonction d'onde (figure 1.6b). Cette **interférence destructive** entre les fonctions d'onde diminuera de façon importante la probabilité de présence d'une particule dans cette région. Comme nous le verrons, l'interférence des fonctions d'onde est très importante dans l'explication de la liaison chimique. Pour conserver une trace des signes relatifs des différentes zones des fonctions d'onde dans les illustrations, nous indiquerons les régions de signe opposé par un ombrage intense ou léger (l'ombrage léger étant quelquefois remplacé par du blanc).



1.6 Les fonctions d'onde interfèrent lorsqu'elles recouvrent la même région de l'espace. (a) Si elles ont le même signe dans une région, leur interférence est constructive et l'amplitude de la fonction d'onde totale est augmentée dans cette région. (b) Si les fonctions d'onde ont des signes opposés, l'interférence est destructive et leur superposition a une amplitude plus faible.

On trouve la fonction d'onde d'une particule en résolvant l'**équation de Schrödinger**, une équation différentielle proposée par Erwin Schrödinger en 1926. Lorsqu'on résout cette équation pour une particule libre, on trouve qu'il n'y a aucune restriction pour l'énergie et qu'elle peut donc exister avec toutes les énergies possibles. Au contraire, lorsqu'on résout cette équation pour une particule confinée dans une petite région de l'espace ou liée à un centre d'attraction (comme l'électron dans l'atome), on trouve qu'il n'existe de solutions acceptables que pour certaines énergies. Nous disons que l'énergie est **quantifiée**, ce qui signifie qu'elle est limitée à des valeurs discrètes. Nous verrons plus tard que certaines autres propriétés (par exemple, le moment angulaire) sont aussi quantifiées. Cette quantification des propriétés physiques observables est d'une importance déterminante en chimie car elle donne leur stabilité aux atomes et aux molécules et gouverne les liaisons qu'ils peuvent former.

La probabilité de présence de l'électron en un point donné est proportionnelle au carré de la fonction d'onde à ce point. Les fonctions d'onde ont en général des zones d'amplitude positive et des zones d'amplitude négative, et peuvent provoquer entre elles des interférences constructives ou destructives. L'énergie d'une particule liée ou confinée est quantifiée.

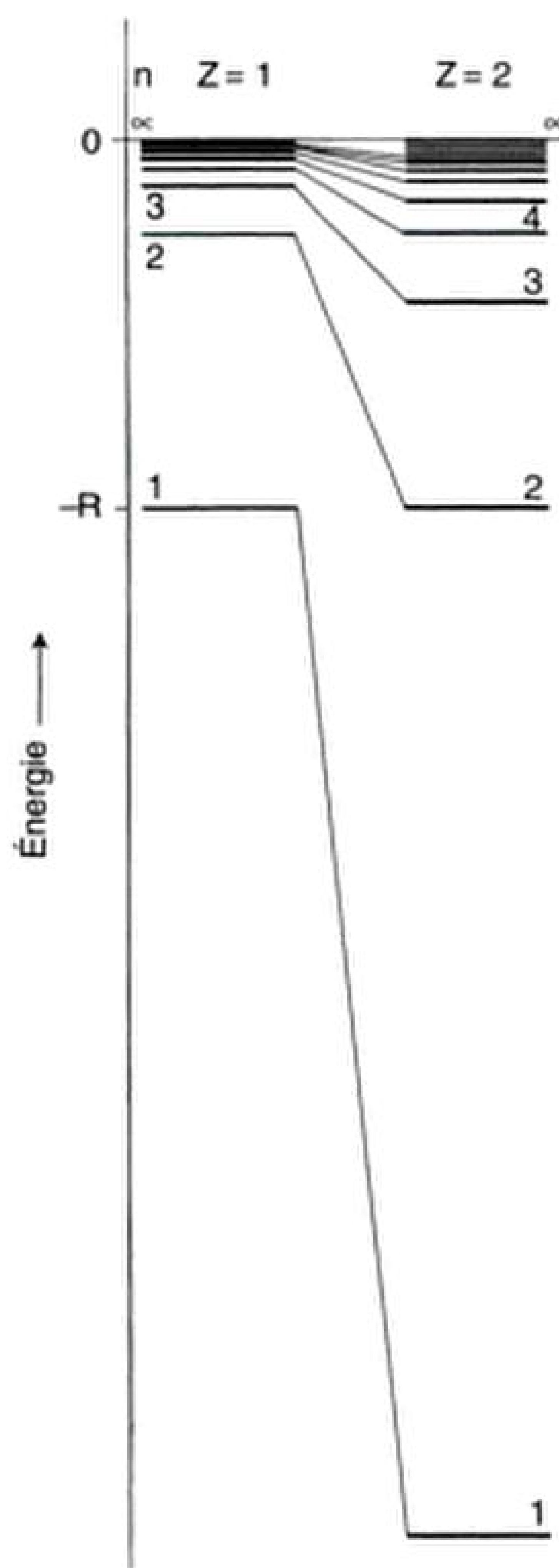
1.5 Orbitales atomiques

Les fonctions d'onde de l'électron d'un atome hydrogénoïde sont appelées **orbitales atomiques**. Les orbitales atomiques hydrogénoïdes sont au centre d'une grande partie de l'interprétation de la chimie inorganique, et nous devons prendre le temps de décrire leur forme et leur signification.

(a) Niveaux d'énergie hydrogénoïdes

Les fonctions d'onde obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes sont caractérisées par les valeurs de trois nombres appelés **nombres quantiques**. Ces nombres quantiques sont désignés par n, l et m_l : n est le **nombre quantique principal**, l est le **nombre quantique de moment angulaire orbital** (ou « nombre quantique azimutal ») et m_l est le nombre quantique magnétique. Chaque nombre quantique caractérise une propriété physique quantifiée de l'électron : n caractérise l'énergie quantifiée, l le moment angulaire orbital quantifié et m_l l'orientation quantifiée du moment angulaire.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



1.7 Niveaux d'énergie quantifiés de l'atome H ($Z = 1$) et de l'ion He^+ ($Z = 2$). Les niveaux d'énergie d'un atome hydrogénoïde sont proportionnels à Z^2.

Les énergies permises sont déterminées uniquement par le nombre quantique principal n et, pour un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z, elles sont données par :

$$E = -\frac{hcZ^2\mathcal{R}}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

L'énergie nulle correspond à la situation où le noyau et l'électron sont séparés par une distance infinie et stationnaires ; les énergies données par cette expression sont toutes négatives, ce qui signifie que l'énergie de l'atome est inférieure à celle du système noyau-électron stationnaires à l'infini. La constante $\mathcal{R}$ est un ensemble de constantes fondamentales appelé **constante de Rydberg**[5] :

$$\mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 c\varepsilon_0^2}$$

Sa valeur numérique est **1,097 × 10⁵ cm⁻¹**, ce qui correspond à **13,6 eV**. Le fait que l'énergie soit proportionnelle à $1/n^2$ conduit à une rapide convergence des niveaux d'énergie aux hautes (moins négatives) énergies (figure 1.7). Le zéro de l'énergie, qu'on obtient pour $n = 8$, correspond à une distance infinie entre le noyau et l'électron stationnaires, et donc à l'ionisation de l'atome. Au-dessus de cette énergie zéro, l'électron n'est plus lié et peut se déplacer à n'importe quelle vitesse et donc posséder n'importe quelle énergie.

La fonction d'onde de l'électron d'un atome hydrogénoïde est définie par les trois nombres quantiques n, l et m_l. L'énergie de l'électron lié est déterminée par le seul nombre quantique principal et est donnée par l'expression de l'équation 3 : notez la variation de l'énergie avec Z^2 et $1/n^2$.

(b) Couches, sous-couches et orbitales

Dans un atome hydrogénoïde, toutes les orbitales ayant la même valeur de n possèdent la même énergie et sont donc dites **dégénérées**. Le nombre quantique principal définit donc une série de **couches** de l'atome, c'est-à-dire des ensembles d'orbitales ayant la même valeur de n et donc (dans un atome hydrogénoïde) la même énergie.

Les orbitales appartenant à la même couche sont classées en **sous-couches** caractérisées par le nombre quantique l. Ce nombre quantique détermine la valeur du moment angulaire orbital de l'électron autour du noyau par la formule $[l(l+1)]^{1/2}\mathcal{R}$, où $\mathcal{R} = h/2\pi$. Pour un nombre quantique principal n donné, le nombre quantique l peut prendre les valeurs $l = 0, 1, \ldots, n-1$, soit en tout n valeurs. Ainsi, la couche $n = 2$ est constitué de deux sous-couches d'orbitales, l'une pour $l = 0$ et l'autre pour $l = 1$; pour la première, le moment angulaire orbital autour du noyau est égal à zéro et pour le deuxième il est égal à $2^{1/2}\mathcal{R}$. On représente couramment chaque sous-couche par une lettre :

l :	0	1	2	3	4	…
	s	p	d	f	g	…

Il en résulte qu'il n'y a qu'une seule sous-couche (une sous-couche s) dans la couche $n = 1$, deux sous-couches dans la couche $n = 2$ (les sous-couches s et p), trois dans la couche $n = 3$ (les sous-couches s, p et d), quatre si $n = 4$ (les sous-couches s, p, d et f) et ainsi de suite. Le moment angulaire orbital de l'électron dans l'une de ces sous-couches augmente le long de la série de s à f. En chimie, nous n'avons en général à considérer que les sous-couches s, p, d et f.

Une sous-couche de nombre quantique l est constituée de $2l+1$ orbitales individuelles. Ces orbitales sont différenciées par leur nombre quantique magnétique m_l, qui peut prendre les $2l+1$ valeurs, $m_l = l, l-1, l-2, \ldots, -l$. Le nombre quantique m_l spécifie la composante du moment angulaire orbital sur un axe arbitraire (désigné habituellement

[5] Les constantes fondamentales de cette expression sont données dans la page de couverture.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

par z) passant par le noyau et limite sa valeur à $m_l\hbar$. En termes classiques, m_l indique l'orientation de l'orbite occupée par l'électron, $m_l = +l$ correspondant à une rotation dans le sens antihoraire dans le plan xy (vu de dessus), $m_l = -l$ correspondant à une rotation dans le sens horaire dans le même plan, et $m_l = 0$ correspondant à une orbite plus « polaire ». Ainsi, une sous-couche d d'un atome est constituée de cinq orbitales atomiques individuelles caractérisées par les valeurs $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$.

La conclusion pratique de ces remarques pour la chimie est qu'il n'y a qu'une seule orbitale dans une sous-couche s ($l = 0$), celle pour laquelle $m_l = 0$: cette orbitale est appelée **orbitale *s***. Il y a trois orbitales dans une sous-couche p ($l = 1$), avec les nombres quantiques $m_l = +1, 0, -1$; on les appelle **orbitales *p***. Les cinq orbitales d'une sous-couche d ($l = 2$) sont appelées **orbitales *d***, et ainsi de suite.

Les orbitales appartiennent à des sous-couches qui, à leur tour, appartiennent à des couches ; toutes les orbitales d'une même couche ont la même valeur de n, celles qui appartiennent à une sous-couche donnée ont la même valeur de l et se distinguent par la valeur de m_l.

(c) Spin électronique

En plus des trois nombres quantiques nécessaires pour spécifier la distribution spatiale d'un électron dans un atome hydrogénoïde, il faut deux autres nombres quantiques pour définir complètement l'état de l'électron. Ces nombres quantiques supplémentaires sont reliés au moment angulaire intrinsèque de l'électron, son **spin**[6]. Ce nom évocateur suggère qu'on peut considérer que l'électron possède un moment angulaire dû à un mouvement de rotation, comme le mouvement de rotation journalier d'une planète autour de son axe au cours de son déplacement annuel sur son orbite autour du soleil. Cependant, le spin est une propriété de pure mécanique quantique et diffère considérablement de son homonyme classique.

Le spin est décrit par deux nombres quantiques, s et m_s. Le premier est l'analogue de l pour le mouvement orbital, mais il est limité à la seule valeur invariable de $\frac{1}{2}$. La valeur du moment angulaire de spin est donnée par l'expression $[s(s+1)]^{1/2}\mathcal{R}$, et par conséquent sa valeur pour tout électron est fixée à $\frac{1}{2}3^{1/2}\mathcal{R}$. Le deuxième nombre quantique, le **nombre quantique magnétique de spin** m_s, ne peut prendre que deux valeurs, $+\frac{1}{2}$ (spin dans le sens antihoraire, voir plus haut) et $-\frac{1}{2}$ (sens horaire). ces nombres quantiques spécifient l'orientation du spin par rapport à un axe donné et la composante du moment angulaire de spin autour d'un axe est limité aux valeurs $\pm\frac{1}{2}\mathcal{R}$. Classiquement, nous pouvons décrire ces deux états de spin comme la rotation de l'électron autour de son axe dans le sens antihoraire ou dans le sens horaire. Ces deux états sont souvent représentés par deux flèches ↑(« spin vers le haut », $m_s = +\frac{1}{2}$) et ↓(« spin vers le bas », $m_s = -\frac{1}{2}$) ou par les lettres grecques α et β respectivement.

Comme il faut préciser l'état de spin de l'électron si on veut préciser complètement l'état de l'atome, il est courant de dire que l'état de l'électron dans un atome hydrogénoïde est caractérisé par quatre nombres quantiques, soit n, l, m_l et m_s (le cinquième nombre quantique, s, est fixé à $\frac{1}{2}$).

Le moment angulaire de spin intrinsèque d'un électron est défini par deux nombres quantiques s et m_s ; ce dernier ne peut prendre que deux valeurs. Quatre nombres quantiques sont nécessaires pour définir l'état de l'électron d'un atome hydrogénoïde.

(d) Les formes radiales des orbitales hydrogénoïdes

Le tableau 1.2 présente les expressions de certaines orbitales hydrogénoïdes. Comme le potentiel de Coulomb du noyau est de symétrie sphérique (il est proportionnel à Z/r et indépendant de l'orientation par rapport au noyau), il vaut mieux exprimer les orbitales en coordonnées polaires sphériques, définies dans la figure 1.8. Dans ces coordonnées, les orbitales sont toutes de la forme :

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi)$$

Cette formule et les données du tableau peuvent paraître quelque peu compliquées, mais elles expriment l'idée simple qu'une orbitale hydrogénoïde peut être écrite sous forme du

[6] NdT : Ce mot évoque en anglais un mouvement de rotation.

Tableau 1.2 Orbitales hydrogénoïdes

(a) Fonctions d'onde radiales

$$R_{nl}(r) = f(r)(Z/a_0)^{3/2}e^{-\rho/2}$$

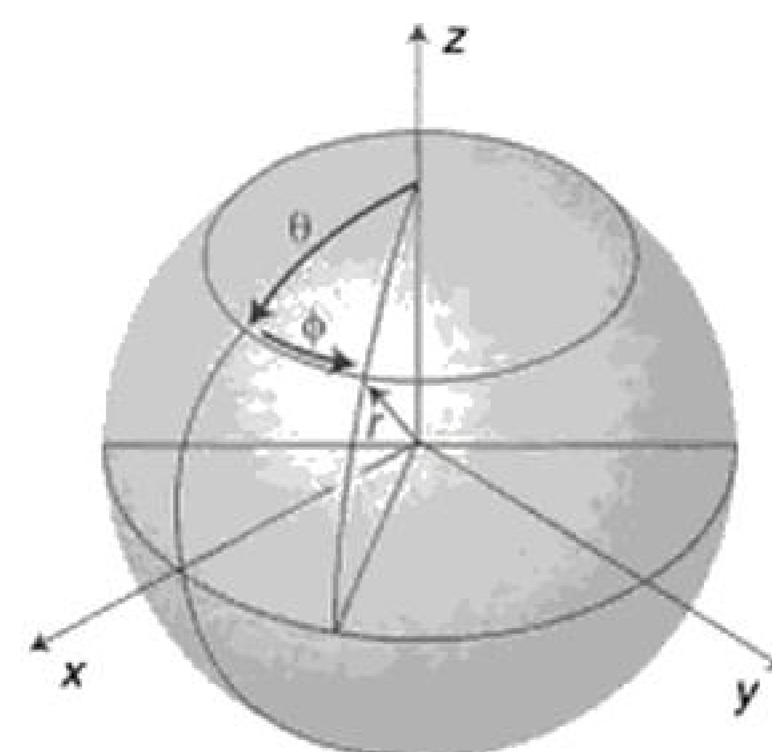
où a_0 est le rayon de Bohr (0,53 Å) et $\rho = 2Zr/na_0$

n	l	$f(r)$
1	0	2
2	0	$(1/2\sqrt{2})(2-\rho)$
2	1	$(1/2\sqrt{2})\,\rho$
3	0	$(1/9\sqrt{2})(6-6\rho+\rho^2)$
3	1	$(1/9\sqrt{2})(4-\rho)\,\rho$
3	2	$(1/9\sqrt{2})\,\rho^2$

(b) Fonctions d'onde angulaires

$$Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = (1/4\pi)^{1/2}y(\theta,\phi)$$

l	m_l	$y(\theta,\phi)$
0	0	1
1	0	$3^{1/2}\cos\theta$
1	±1	$\mp(3/2)^{1/2}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/4)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	±1	$\mp(15/4)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	±2	$(15/8)^{1/2}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$

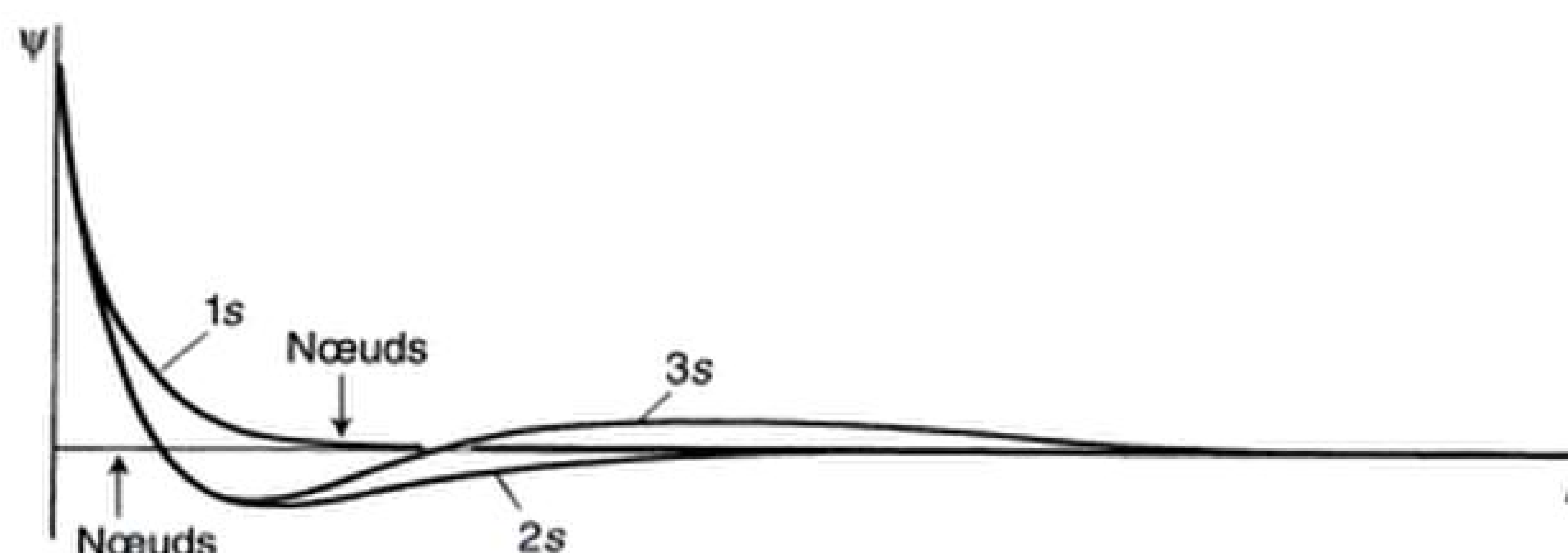


1.8 Coordonnées polaires sphériques : r est le rayon, θ (thêta) la colatitude et ϕ (phi) l'azimut.

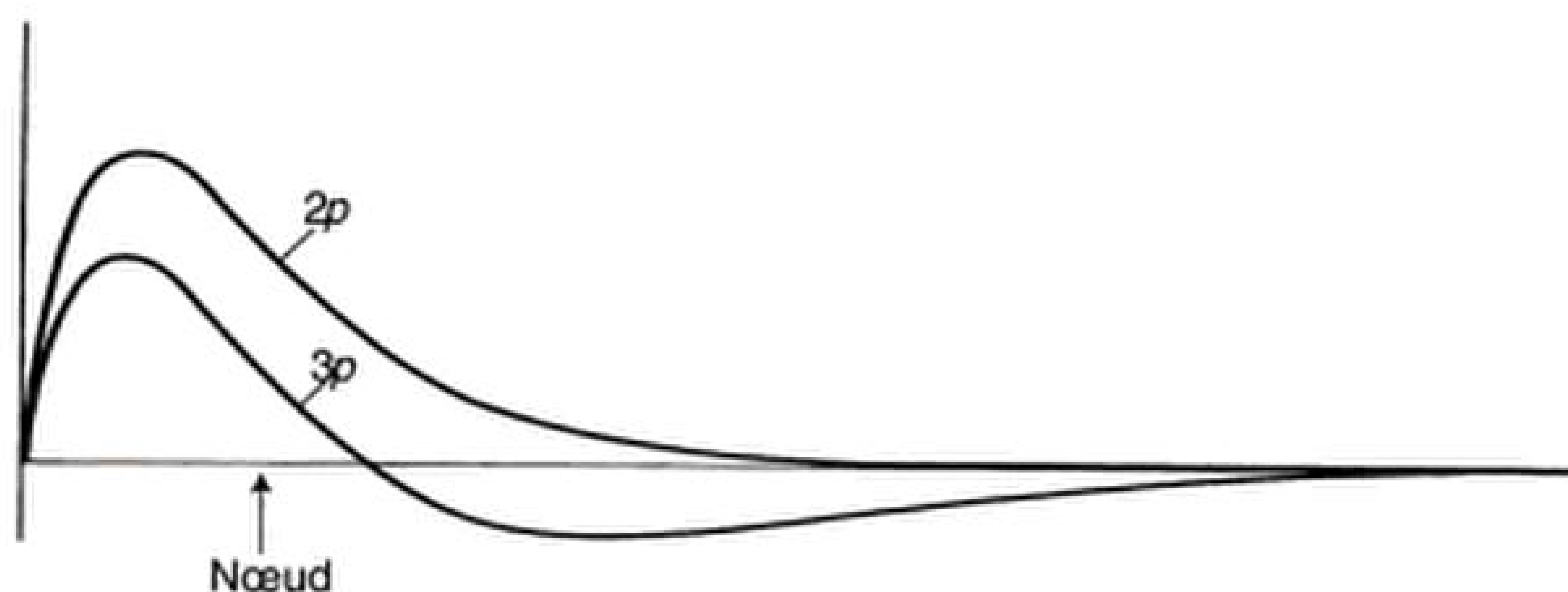
Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

produit d'une fonction ***R*** du rayon et d'une fonction ***Y*** des coordonnées angulaires. La **fonction d'onde radiale *R*** détermine la variation de l'orbitale avec la distance au noyau. La **fonction d'onde angulaire *Y*** exprime la forme angulaire de l'orbitale. La plupart du temps, nous utilisons des représentations graphiques et non les expressions elles-mêmes. Les endroits où la fonction d'onde radiale traverse le zéro sont appelés **nœuds radiaux**[7]. Les plans sur lesquels la fonction d'onde angulaire traverse le zéro sont appelés **nœuds angulaires** ou **plans nodaux**. Nous en verrons bientôt des exemples.

Les figures 1.9 et 1.10 montrent les variations des fonctions d'onde avec le rayon. Une orbitale 1*s*, la fonction d'onde ayant $n = 1$, $l = 0$ et $m_l = 0$, décroît exponentiellement avec la distance au noyau et ne traverse jamais le zéro. Toutes les orbitales décroissent exponentiellement à des distances suffisantes du noyau, mais certaines oscillent autour de zéro au voisinage du noyau, et possèdent donc un ou plusieurs nœuds radiaux avant d'arriver à leur décroissance exponentielle finale. Une orbitale de nombres quantiques n et l possède en général $n - l - 1$ nœuds radiaux quelle que soit la valeur de m_l. Cette oscillation est évidente pour l'orbitale 2*s*, l'orbitale ayant $n = 2$, $l = 0$ et $m_l = 0$, qui s'annule une fois et a donc un nœud radial. Une orbitale 3*s* s'annule deux fois et a donc deux nœuds radiaux. Une orbitale 2*p* (une des trois orbitales avec $n = 2$ et $l = 1$) n'a pas de nœud radial parce que sa fonction d'onde radiale ne traverse le zéro nulle part. Cependant une orbitale 2*p*, comme *toutes* les orbitales autres que les orbitales *s*, est nulle sur le noyau[8]. On peut trouver un électron d'une orbitale *s* sur le noyau, on ne peut jamais y trouver un électron d'un autre type d'orbitale. Nous verrons bientôt que ce détail apparemment mineur, dont une conséquence est l'absence de moment angulaire orbital lorsque $l = 0$, est l'un des concepts-clés qui permettent de comprendre le tableau périodique.



1.9 Fonctions d'onde radiales des orbitales hydrogénoïdes 1*s*, 2*s* et 3*s*. Remarquez que le nombre de nœuds est respectivement 0, 1 et 2. Chaque orbitale a une amplitude non nulle sur le noyau (à $r = 0$) ; les amplitudes ont été ajustées pour être égales à $r = 0$.



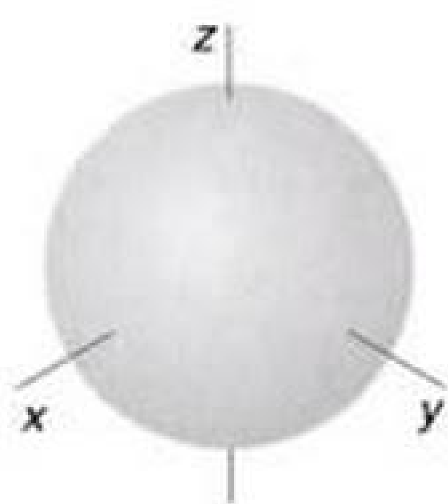
1.10 Fonctions d'onde radiales des orbitales hydrogénoïdes 2*p* et 3*p*. Remarquez que le nombre de nœuds est respectivement 0 et 1. Chaque orbitale a une amplitude nulle sur le noyau (à $r = 0$).

[7] Toutes les orbitales tendent vers zéro exponentiellement aux grandes distances du noyau mais, comme elles ne s'annulent pas, ces zéros ne sont pas des nœuds.

[8] Le zéro sur le noyau n'est pas un nœud radial parce que la fonction radiale ne *traverse* pas le zéro. Il semble que la fonction d'onde devrait traverser le zéro au point $r = 0$, mais seules les valeurs non négatives du rayon ont une signification physique.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

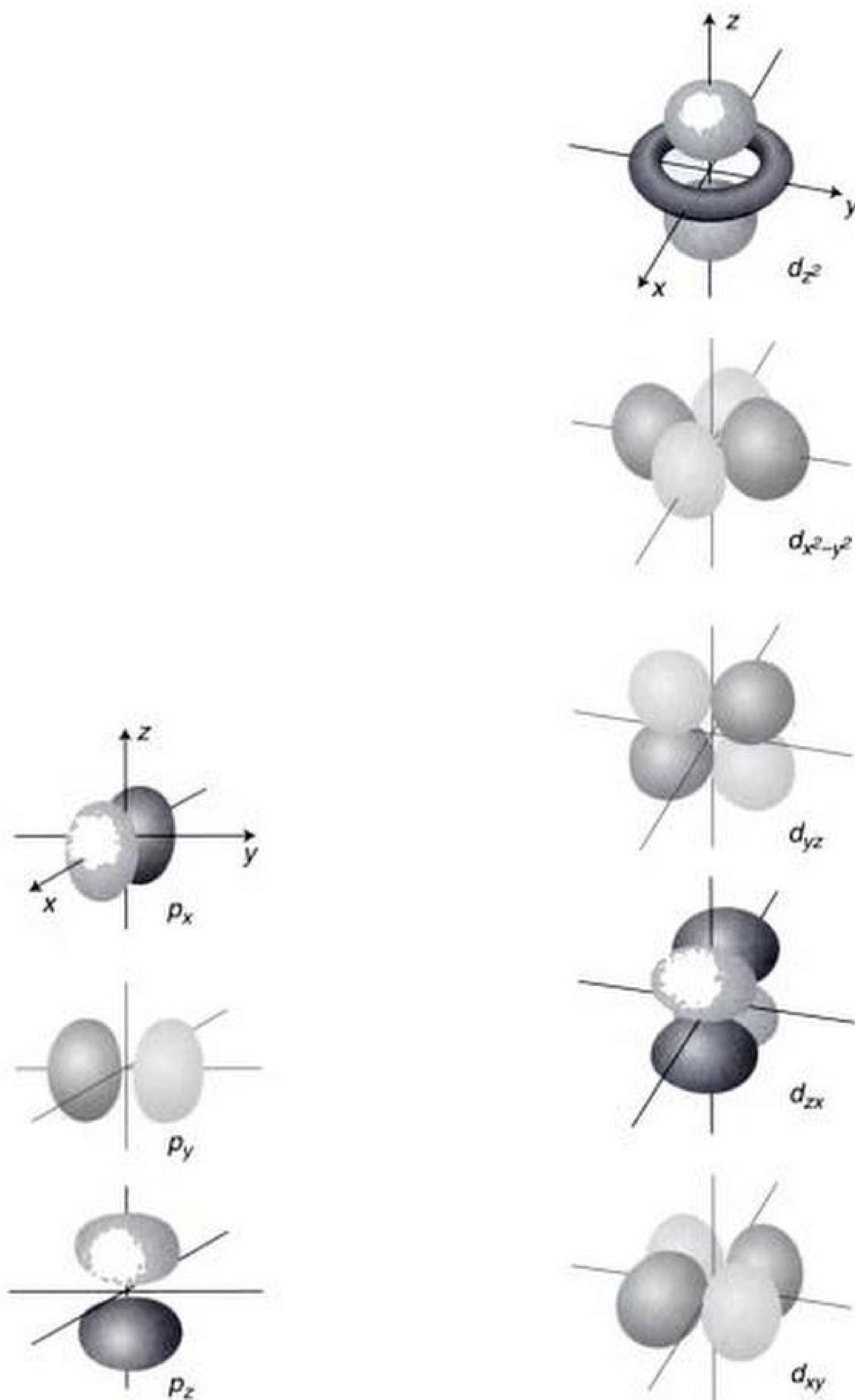


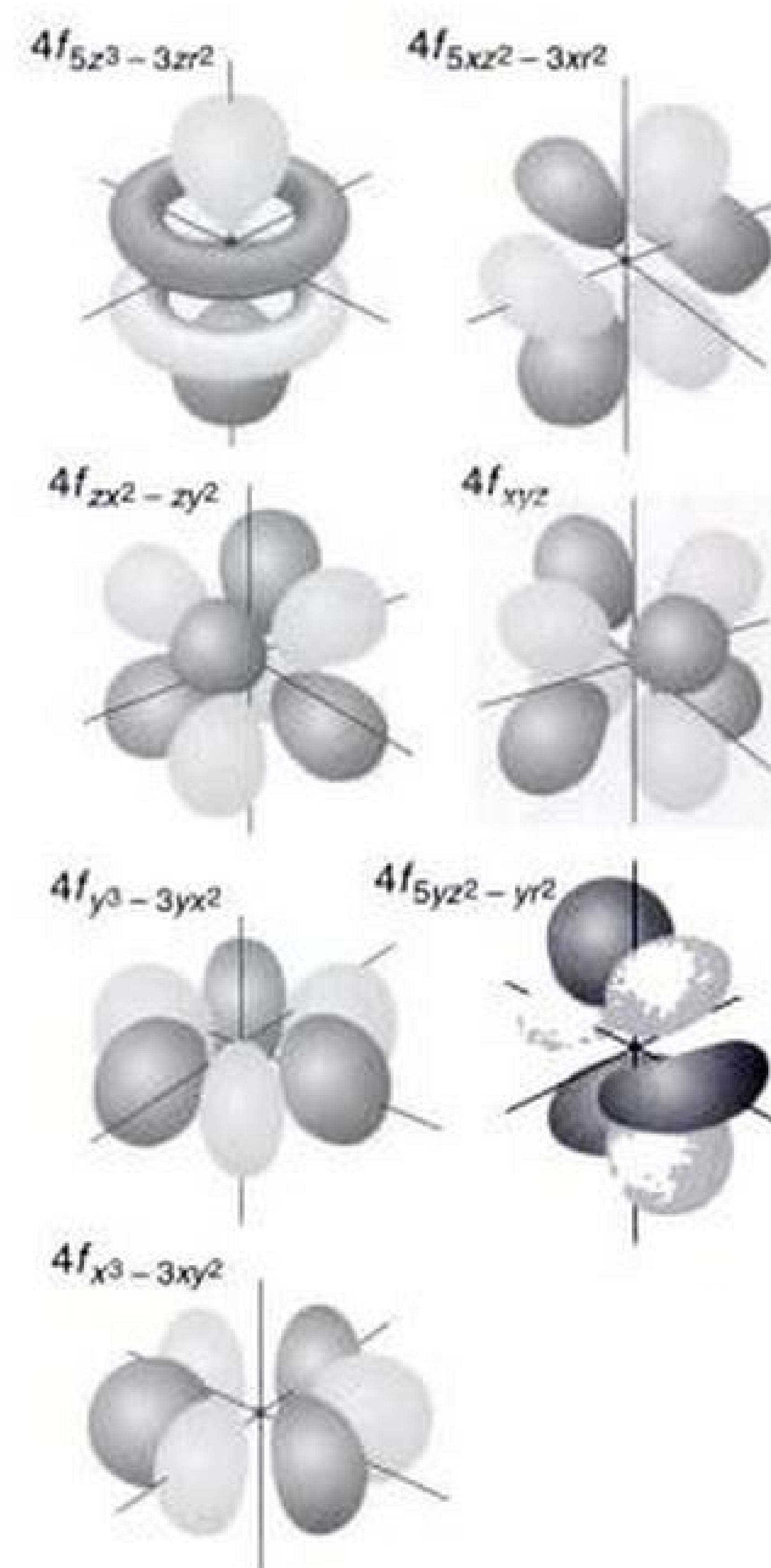


1.13 Surface frontière sphérique d'une orbitale *s*.

(f) Les formes angulaires des orbitales atomiques

Une orbitale *s* a la même amplitude à une distance donnée du noyau quelles que soient les coordonnées angulaires du point considéré : cela signifie qu'une orbitale *s* est de symétrie sphérique. L'orbitale est habituellement repésentée par une surface sphérique dont le noyau occupe le centre. Cette surface est appelée **surface frontière** de l'orbitale, et définit la région de l'espace à l'intérieur de laquelle la probabilité de présence de l'électron est élevée (généralement 75 %). La surface frontière de toute orbitale *ns* est sphérique (figure 1.13).





1.14 Surfaces frontières des orbitales *p*. Chaque orbitale possède un plan nodal passant par le noyau. Par exemple, le plan nodal de l'orbitale p_z est le plan *xy*. Le lobe légèrement ombré a une amplitude positive, le lobe plus sombre une amplitude négative.

1.15 Une représentation des surfaces frontières des orbitales *d*. Quatre orbitales possèdent deux plans nodaux perpendiculaires qui se coupent selon une droite passant par le noyau. Dans l'orbitale d_{z^2}, la surface nodale forme deux cônes qui se rencontrent sur le noyau.

1.16 Une représentation des surfaces frontières des orbitales *f*. On rencontre parfois d'autres représentations (avec des formes différentes).

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Toutes les orbitales pour lesquelles $l > 0$ ont des amplitudes qui varient avec l'angle. dans les représentations graphiques les plus courantes, les surfaces des trois orbitales **p** d'une couche donnée sont identiques, mais l'axe de chacune d'elles est parallèle à l'un des trois axes d'un repère cartésien centré sur le noyau, et chacune possède un plan nodal passant par le noyau (figure 1.14). Cette représentation est à l'origine de la notation p_x, p_y et p_z qui remplace les valeurs de m_l pour distinguer les différentes orbitales[10].

Comme dans la figure 1.14, nous représentons les amplitudes positives et négatives de la fonction d'onde par des ombrages différents : une amplitude positive est représentée par un ombrage gris clair ou blanc et une amplitude négative par un ombrage gris foncé. Chaque orbitale *p* possède un seul plan nodal. Une orbitale p_z, par exemple, est proportionnelle à **cos θ (voir le tableau 1.2), et sa fonction d'onde s'annule donc en tout point du plan correspondant à θ= 90°** (le plan *xy*). On ne trouvera l'électron en aucun point du plan nodal. Le plan nodal passe par le noyau et sépare la région où la fonction d'onde est positive de celle où elle est négative.

Les figures 1.15 et 1.16 montrent les surfaces frontières et les notations que nous utilisons pour les fonctions d'onde *d* et *f* respectivement. Notez qu'une orbitale *d* typique possède deux plans nodaux qui se coupent sur le noyau, et qu'une orbitale *f* typique possède trois plans nodaux.

La surface frontière d'une orbitale indique la région à l'intérieur de laquelle on a le plus de chances de trouver l'électron ; les orbitales de nombre quantique l possèdent l plans nodaux.

Les atomes polyélectroniques

Comme on l'a signalé au début de ce chapitre, un « atome polyélectronique » est un atome qui possède plus d'un électron, et même He, avec deux électrons, est techniquement un atome polyélectronique. La solution exacte de l'équation de Schrödinger pour un atome à *N* électrons serait une fonction des 3*N* coordonnées de tous les électrons. Il n'y a aucun espoir de trouver des formules exactes pour des fonctions aussi compliquées ; toutefois, comme la puissance des ordinateurs s'est accrue, il est devenu possible d'effectuer des calculs numériques qui donnent des énergies et des densités de probabilité toujours plus précises. Mais le prix de cette précision numérique est la perte de l'aptitude à visualiser les solutions. Pour l'essentiel de la chimie inorganique, nous utilisons l'**approximation orbitale**, dans laquelle chaque électron occupe[11] une orbitale atomique qui ressemble à celles des atomes hydrogénoïdes.

1.6 Pénétration et blindage

Il est très facile de rendre compte de la structure électronique de l'atome d'hélium à l'**état fondamental**, l'état de plus faible énergie. Selon l'approximation orbitale, nous supposons que les deux électrons occupent une orbitale atomique qui a la même forme que l'orbitale hydrogénoïde **1*s***, mais avec une forme radiale plus compacte ; comme la charge nucléaire de l'hélium est plus grande que celle de l'hydrogène, les électrons sont plus attirés vers le noyau que ne l'est l'électron unique de l'atome H. La **configuration** à l'état fondamental d'un atome est la description des orbitales occupées par ses électrons à l'état fondamental. Pour l'hélium, qui a deux électrons dans l'orbitale **1*s***, la configuration à l'état fondamental est notée $1s^2$.

Dès que nous arrivons à l'atome suivant du tableau périodique, le lithium (**Z = 3**), nous rencontrons plusieurs nouvelles caractéristiques importantes. La configuration de l'état fondamental *n'est pas* $1s^3$. Cette configuration est interdite par une loi fondamentale de la nature appelée **principe d'exclusion de Pauli**.

- Une orbitale ne peut pas être occupée par plus de deux électrons et, si deux électrons occupent la même orbitale, leurs spins doivent être appariés.

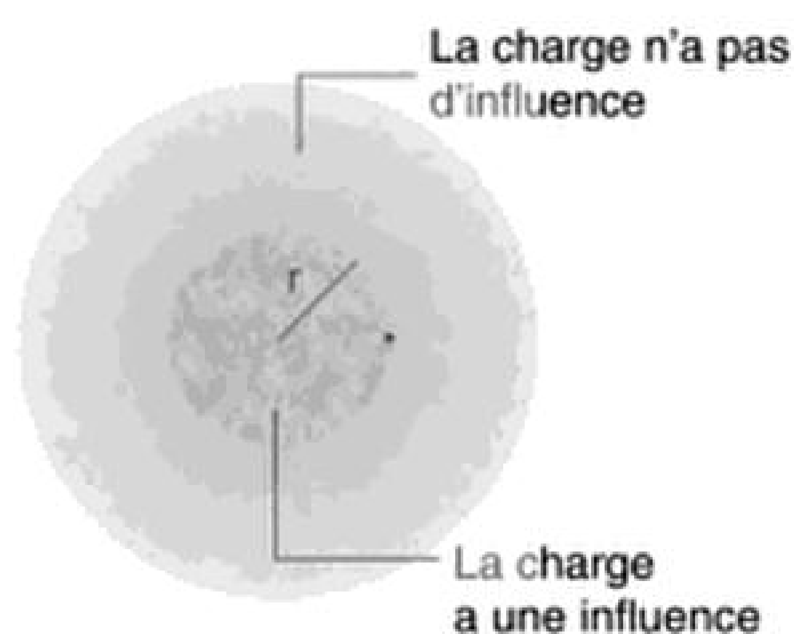
Par « appariés », nous entendons que le spin de l'un des électrons doit être ↑ et celui de l'autre ↓ ; la paire est notée ↑↓. Une autre façon d'exprimer ce principe est de remarquer

---

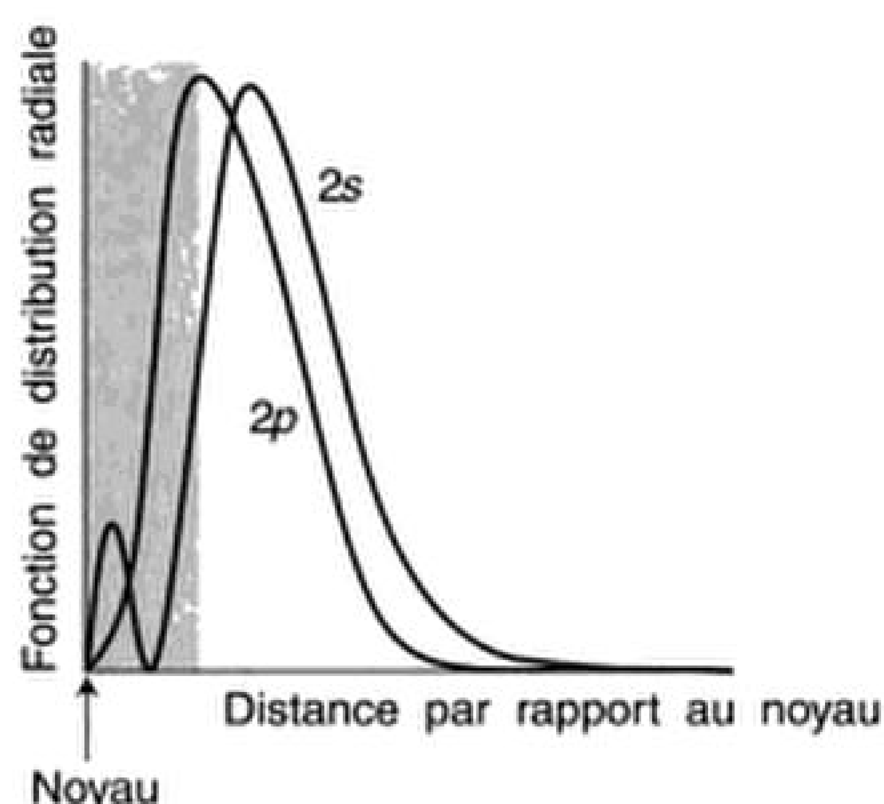
[10] Plus précisément, les orbitales p_x, p_y et p_z sont des combinaisons linéaires des orbitales repérées par m_l : p_z est identique à p_0, p_x est $(p^{-1} - p^{+1})/2^{1/2}$, et p_y est $(p^{-1} + p^{+1})/2^{1/2}$.

[11] Lorsque nous disons qu'un électron « occupe » une orbitale atomique, nous voulons dire qu'il est décrit par la fonction d'onde correspondante.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



1.17 L'électron indiqué par un point au rayon *r* subit une répulsion de la charge totale à l'intérieur de la sphère de rayon *r* ; la charge à l'extérieur de cette sphère n'a aucun effet.



1.18 La pénétration d'un électron 2*s* dans le cœur interne est supérieure à celle d'un électron 2*p* parce que ce dernier disparaît sur le noyau. Par conséquent, les électrons 2*s* sont moins blindés que les électrons 2*p*.

que, puisqu'un électron d'un atome est décrit par quatre nombres quantiques variables, *deux électrons ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques*. À l'origine, le principe de Pauli a été introduit pour expliquer l'absence de certaines transitions dans le spectre de l'hélium atomique.

La configuration proposée pour l'état fondamental de He, $1s^2$, est possible (les deux électrons *s* étant appariés). Mais la configuration de Li ne peut pas être $1s^3$, car cela supposerait que les trois électrons occupent la même orbitale, ce qui est interdit. Par conséquent, le troisième électron doit occuper une orbitale de la couche suivante, la couche $n = 2$. La question qui se pose alors est de savoir si ce troisième électron occupe l'orbitale 2*s* ou l'une des trois orbitales 2*p*. Pour répondre à cette question, nous devons examiner les énergies des deux sous-couches et l'influence des autres électrons de l'atome. Bien que les orbitales 2*s* et 2*p* possèdent la même énergie dans un atome hydrogénoïde, les données spectroscopiques et les calculs détaillés montrent que ce n'est pas le cas dans un atome polyélectronique.

Dans l'approximation orbitale, nous traitons la répulsion entre les électrons de façon approximative en supposant une distribution sphérique de la charge électronique autour du noyau. Chaque électron se déplace alors dans le champ d'attraction du noyau et dans cette distribution moyenne répulsive. Selon l'électrostatique classique, le champ provoqué par une distribution de charge sphérique est équivalent au champ engendré par une charge ponctuelle unique au centre de la distribution. La valeur de la charge ponctuelle est égale à la charge totale à l'intérieur d'une sphère dont le rayon est égal à la distance entre le point considéré et le centre de la distribution (figure 1.17). Dans cette approximation, on suppose qu'un électron subit une **charge nucléaire effective**[12], $Z_{eff}e$, déterminée par la charge électronique totale à l'intérieur d'une sphère de rayon égal à la distance moyenne de l'électron au noyau. Cette charge nucléaire effective dépend des valeurs de *n* et *l* de l'électron considéré, parce que les électrons de couches et de sous-couches différentes ont des fonctions de distribution radiale différentes. La différence entre la charge nucléaire réelle et la charge nucléaire effective est appelée **blindage**. On exprime parfois la charge nucléaire effective en fonction de la charge nucléaire réelle *Ze* et d'un **paramètre de blindage** empirique σ, en écrivant $Z_{eff} = Z - \sigma$.

Plus un électron peut pénétrer profondément dans un atome, plus la valeur de Z_{eff} est proche de *Z* lui-même, parce qu'alors l'électron est moins repoussé par les autres électrons de l'atome. En gardant ce point présent à l'esprit, considérons un électron 2*s* de l'atome de lithium. Il y a une probabilité non nulle que l'électron 2*s* ***pénètre*** la couche 1*s* — c'est-à-dire qu'on puisse le trouver à l'intérieur de cette couche — et qu'il subisse toute la charge nucléaire. Un électron 2*p* ne pénètre pas aussi efficacement vers le cœur parce qu'il a un plan nodal qui passe par le noyau ; par conséquent, il est plus blindé, par rapport au noyau, par les électrons du cœur (figure 1.18). Nous pouvons en conclure qu'un électron 2*s* a une plus faible énergie (est lié plus fortement) qu'un électron 2*p*, et par conséquent que la configuration électronique de l'état fondamental de Li est $1s^22s^1$. La configuration électronique de l'état fondamental de Li est couramment notée $[He]2s^1$, où [He] représente le cœur $1s^2$ semblable à celui de l'hélium.

Le schéma des énergies du lithium, avec 2*s* inférieur à 2*p*, est une caractéristique générale des atomes polyélectroniques. On peut voir ce schéma d'après le tableau 1.3, qui donne les valeurs de Z_{eff} pour un grand nombre d'orbitales atomiques de la couche de valence dans la configuration électronique de l'état fondamental des atomes. Typiquement, la charge nucléaire effective tend à augmenter le long d'une période, parce que dans la plupart des cas, l'augmentation de la charge nucléaire lors du passage d'un groupe au suivant n'est pas compensée par l'électron supplémentaire. Les valeurs du tableau confirment aussi qu'un électron *s* de la couche la plus externe de l'atome est en général moins blindé qu'un électron *p* de la même couche. Ainsi, par exemple, $Z_{eff} = 5{,}13$ pour un électron 2*s* de l'atome F, alors que pour un électron 2*p*, $Z_{eff} = 5{,}10$. De même, la charge nucléaire effective est plus grande pour un électron d'une orbitale *np* que pour un électron d'une orbitale *nd*.

Il résulte de la pénétration et du blindage que l'ordre des énergies dans les atomes polyélectroniques est typiquement :

$$ns < np < nd < nf$$

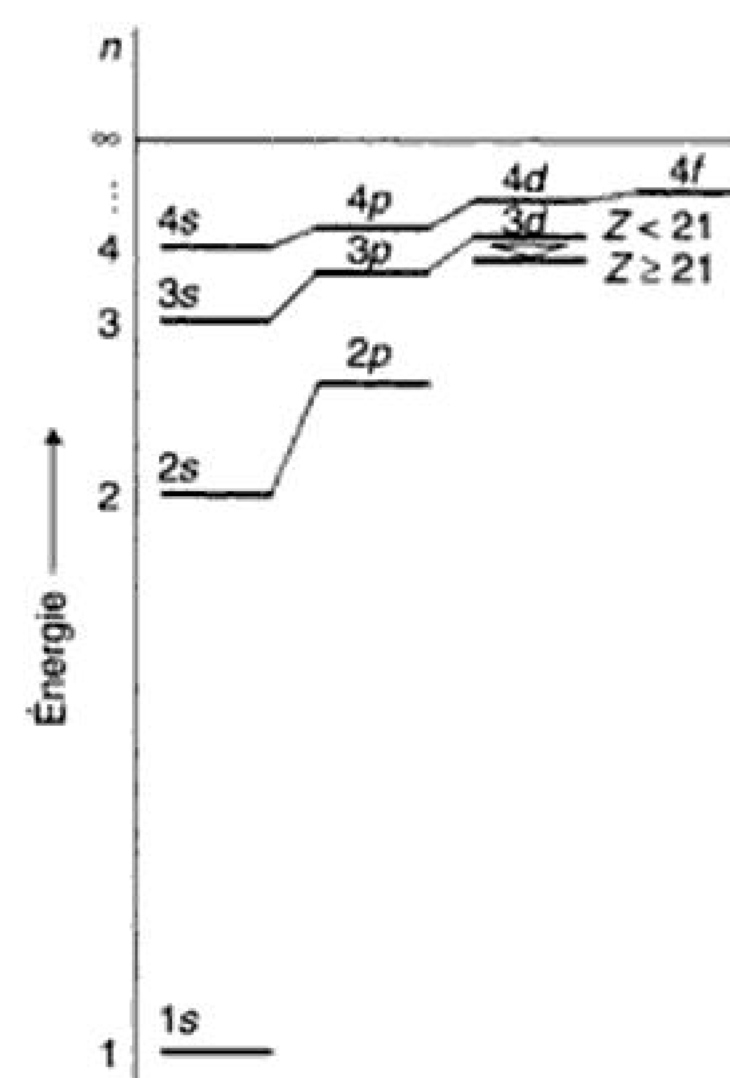
[12] Dans l'usage courant, Z_{eff} lui-même est appelé « charge nucléaire effective ».

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

Tableau 1.3 Charges nucléaires effectives Z_{eff}

	H							He
Z	1							2
$1s$	1,00							1,69
	Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
$1s$	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
$2s$	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
$2p$			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
$1s$	10,63	11,61	12,59	13,57	14,56	15,54	16,52	17,51
$2s$	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
$2p$	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
$3s$	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
$3p$			4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

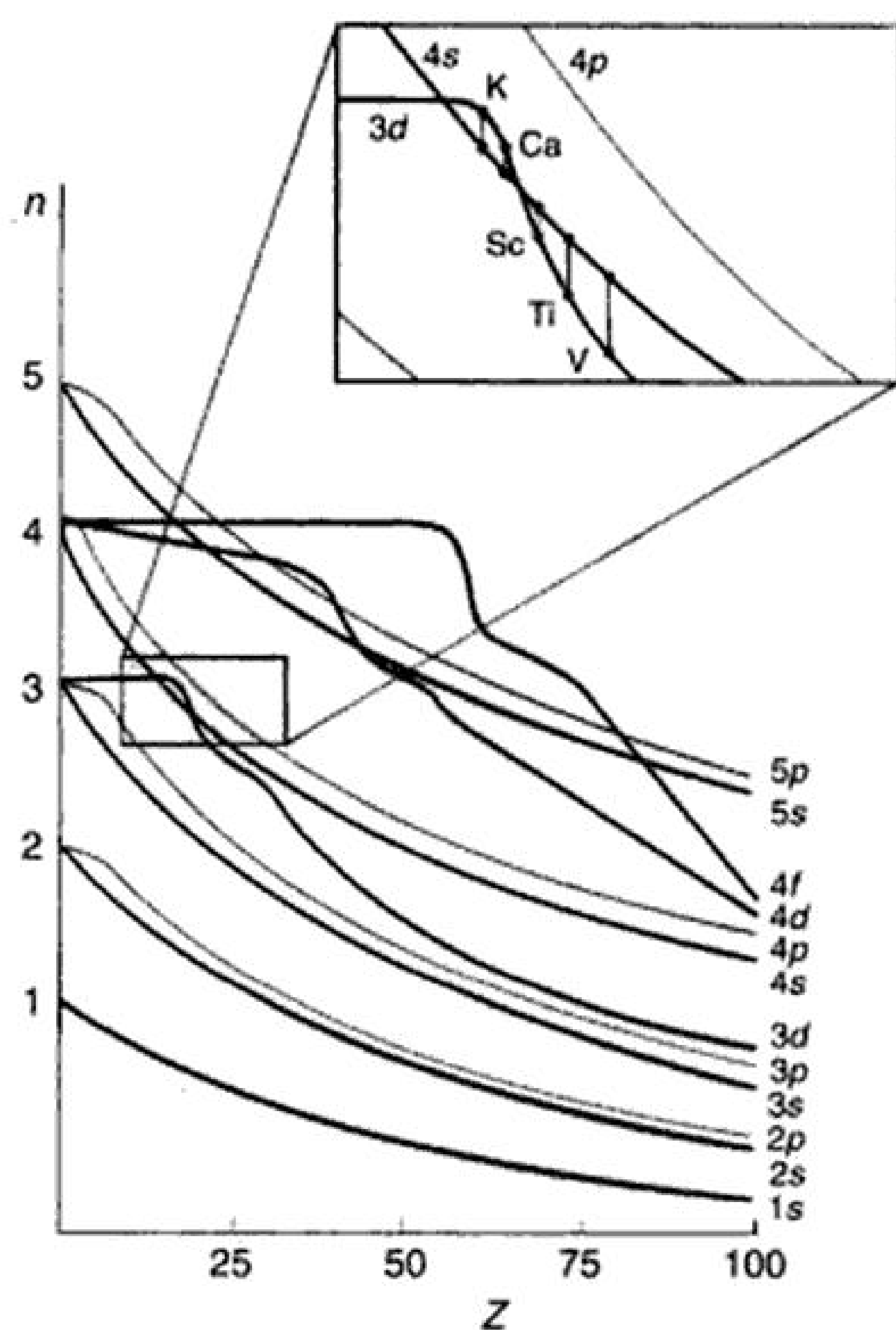
Source : E. Clementi et D.I. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions*, IBM Research Note NJ-27 (1963)



1.19 Diagramme schématique des niveaux d'énergie d'un atome polyélectronique de $Z < 21$ (jusqu'au calcium). L'ordre change pour $Z = 21$ (à partir du scandium). C'est ce diagramme qui justifie le principe de construction (paragraphe 1.7), chaque orbitale pouvant contenir au plus deux électrons.

parce que dans une couche donnée, les orbitales *s* sont les plus pénétrantes et les orbitales *f* les moins pénétrantes. L'influence globale de la pénétration et du blindage est décrit par le schéma des niveaux d'énergie de l'atome neutre de la figure 1.19.

La figure 1.20 résume les énergies des orbitales dans le tableau périodique. Les effets sont assez subtils, et l'ordre des orbitales dépend fortement du nombre d'électrons de



1.20 Représentation plus détaillée des niveaux d'énergie des atomes polyélectroniques dans le tableau périodique. L'encart montre une vue agrandie de l'ordre au voisinage de $Z = 20$, là où commencent les éléments 3*d*.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

l'atome. Par exemple, les effets de la pénétration sont très importants pour les électrons 4*s* de K et Ca, et dans ces atomes, les orbitales 4*s* ont une énergie inférieure à celle des orbitales 3*d*. Cependant, de Sc à Zn, les orbitales 3*d* sont proches, mais d'énergie inférieure à celle des orbitales 4*s*. Dans les atomes au-delà de Ga ($Z = 31$), les orbitales 3*d* ont une énergie bien inférieure à celle de 4*s*, et les électrons externes sont sans ambiguïté ceux des sous-couches 4*s* et 4*p*.

Connaissant la charge nucléaire effective, nous pouvons écrire des formes approximatives des orbitales atomiques et commencer à estimer leur étendue et leurs autres propriétés. C'est J.C. Slater qui, le premier, a mis au point un ensemble de règles pour estimer la valeur de Z_{eff} pour tout électron de tout atome, et a utilisé cette valeur pour écrire une fonction d'onde approximative pour toute orbitale atomique. Les règles de Slater ont été dépassées par des valeurs calculées de façon plus exacte (celles du tableau 1.3). On remarque d'après les valeurs du tableau que, dans chaque période, Z_{eff} pour les électrons les plus externes augmente avec le numéro atomique. Cependant, Z_{eff} est plus grand pour un électron d'une orbitale *s* que pour l'orbitale *p* correspondante du même atome. On remarque aussi que Z_{eff} n'est que légèrement supérieur pour les électrons externes des éléments de la Période 3 que pour ceux des éléments de la Période 2, alors que la charge nucléaire elle-même est beaucoup plus grande.

Pour un nombre quantique principal donné, les électrons s'approchent moins du noyau lorsque l augmente et, à cause des effets combinés de la pénétration et du blindage, l'ordre des niveaux d'énergie de l'atome polyélectronique est $s < p < d < f$.

1.7 Le principe de construction

Les configurations à l'état fondamental des atomes polyélectroniques sont déterminées expérimentalement par spectroscopie et sont rassemblées dans l'Appendice 1. Pour les expliquer, nous devons prendre en compte à la fois les effets de la pénétration et du blindage sur les énergies des orbitales et le rôle du principe de Pauli. Le **principe de construction** (qu'on appelle aussi par son nom allemand, le principe de l'*Aufbau*, et qui est décrit ci-dessous) est une procédure qui conduit à des configurations d'état fondamental plausibles. Il n'est pas infaillible, mais il constitue un excellent point de départ pour la discussion. En outre, comme nous le verrons, il constitue la base théorique qui permet de comprendre la structure et les implications du tableau périodique.

(a) Configurations électroniques à l'état fondamental

Dans le principe de construction, on considère que les orbitales des atomes neutres sont occupées dans l'ordre déterminé en partie par le nombre quantique principal et en partie par la pénétration et le blindage :

Ordre d'occupation : 1*s* 2*s* 2*p* 3*s* 3*p* 4*s* 3*d* 4*p* . . .

Chaque orbitale peut accueillir deux électrons. Par conséquent, les trois orbitales d'une sous-couche *p* peuvent accueillir en tout six électrons et les cinq orbitales d'une sous-couche *d* peuvent en accueillir dix. On prévoit donc que les configurations à l'état fondamental des cinq premiers éléments sont :

H	He	Li	Be	B
$1s^1$	$1s^2$	$1s^22s^1$	$1s^22s^2$	$1s^22s^22p^1$

Cet ordre est en accord avec l'expérience. Lorsqu'il y a plus d'une orbitale disponible pour l'électron — comme lorsque les orbitales 2*p* commencent à se remplir, dans B et C — nous adoptons la **règle de Hund** :

- Lorsqu'il y a plusieurs orbitales de même énergie, les électrons occupent des orbitales différentes avec des spins parallèles (↑↑).

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

L'occupation d'orbitales différentes (par exemple une orbitale $p_x$et une orbitale p_y) peut se comprendre dans la mesure où les interactions répulsives entre deux électrons qui occupent des régions différentes de l'espace (des électrons dans des orbitales diférentes) sont plus faibles qu'entre ceux qui occupent la même région (des électrons dans la même orbitale). L'exigence des spins parallèles pour des électrons qui occupent des orbitales différentes est une conséquence d'un effet de la mécanique quantique appelé **corrélation de spin**, le tendance pour deux électrons de spins parallèles à s'éloigner l'un de l'autre de façon à diminuer leur répulsion.

Il résulte du principe de construction que la configuration à l'état fondamental de C est $1s^22s^22p_x^12p_y^1$ (l'ordre d'occupation des orbitales est arbitraire parce qu'elles sont dégénérées : on adopte habituellement l'ordre alphabétique p_x, p_y, p_z) ou, plus brièvement, $1s^22s^22p^2$. Si nous reconnaissons le cœur de l'hélium [$1s^2$], une notation encore plus brève est [He]$2s^22p^2$ et nous pouvons considérer la structure électronique de l'atome comme constituée de deux électrons appariés $2s$ et deux électrons à spins parallèles $2p$ entourant un cœur formé d'une couche complète semblable à l'hélium. Les configurations électronique des autres éléments de la période sont alors :


C [He]$2s^22p^2$ N [He]$2s^22p^3$ O [He]$2s^22p^4$ F [He]$2s^22p^5$ Ne [He]$2s^22p^6$

La configuration $2s^22p^6$ du néon est un autre exemple de **couche complète**, une couche qui contient le nombre maximum d'électrons possible. La configuration $1s^22s^22p^6$ est notée [Ne] lorsqu'elle constitue un cœur.

Exemple 1.3 Explication des variations de la charge nucléaire effective

Reportez-vous au tableau 1.3. Proposez une explication du fait que l'augmentation de Z_{eff} pour un électron $2p$ est plus petite entre N et O qu'entre C et N, sachant que les configurations des trois atomes sont C : [He]$2s^22p^2$, N : [He]$2s^22p^3$ et O : [He]$2s^22p^4$.

Réponse Lorsqu'on passe de C à N, l'électron supplémentaire occupe une orbitale $2p$ vide. Lorsqu'on passe de N à O, l'électron supplémentaire doit occuper une orbitale $2p$ déjà occupée par un électron. Il subit donc une répulsion plus forte et l'augmentation de la charge nucléaire est mieux compensée qu'entre C et N.

Autotest 1.3 Expliquez pourquoi l'augmentation de la charge nucléaire effective est plus importante pour un électron $2p$ lorsqu'on passe de B à C que pour un électron $2s$ lorsqu'on passe de Li à Be.

La configuration à l'état fondamental de Na s'obtient en ajoutant un électron supplémentaire à un cœur de néon, et s'écrit [Ne]$3s^1$, ce qui montre qu'elle est constituée d'un électron unique au-delà d'un cœur. Une séquence similaire commence alors, les orbitales $3s$ et $3p$ étant complètes pour l'argon, de configuration [Ne]$3s^23p^6$, notée [Ar]. Comme l'énergie des orbitales $3d$ est beaucoup plus élevée, cette configuration a les caractéristiques d'une couche complète. De plus, c'est au tour de l'orbitale $4s$ d'être occupée, et la configuration de K est analogue à celle de Na, avec un seul électron audessus d'un cœur de gaz noble : en fait, c'est [Ar]$4s^1$. L'électron suivant, pour Ca, se place aussi dans l'orbitale $4s$, ce qui donne [Ar]$4s^2$, analogue à Mg. Cependant on observe que l'élément suivant, le scandium, place l'électron supplémentaire dans une orbitale $3d$, et le bloc *d* du tableau périodique commence.

Dans le bloc *d*, les orbitales *d* des atomes sont en train de se remplir (selon les règles formelles du principe de construction). Cependant, les niveaux d'énergie des figures 1.19 et 1.20 concernent les orbitales atomiques isolées et ne prennent pas complètement en compte les répulsions interélectroniques. Pour la plus grande partie du bloc *d*, la détermination spectroscopique des états fondamentaux (et un calcul détaillé) montre qu'il est avantageux d'occuper les orbitales de *plus haute* énergie (les orbitales $4s$). L'explication est que l'occupation des orbitales de haute énergie peut provoquer une diminution des répulsions entre les électrons qui se produiraient si les orbitales $3d$, de plus

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

faible énergie, étaient occupées. Il est essentiel de prendre en considération toutes les contributions à l'énergie d'une configuration, et pas simplement les énergies des orbitales monoélectroniques[13]. Les données spectroscopiques montrent que les configurations à l'état fondamental des atomes du bloc d sont de la forme $3d^n4s^2$, les orbitales $4s$ étant complètement occupées bien que les orbitales $3d$ isolées soient de plus faible énergie.

De plus, dans certains cas, on obtient une énergie inférieure en formant une sous-couche d à demi pleine ou pleine, même si cela se fait au prix du déplacement d'un électron s vers la sous-couche d. Par conséquent, vers le centre du bloc d, la configuration à l'état fondamental est vraisemblablement d^5s^1 et non d^4s^2 (pour Cr, par exemple). Vers la droite du bloc d, la configuration est vraisemblablement $d^{10}s^1$ plutôt que d^9s^2 (pour Cu, par exemple). Un effet similaire se produit dans le bloc f, où les orbitales f se remplissent, et un électron d peut se déplacer vers la sous-couche f pour obtenir une configuration f^7 ou f^{14}, avec une diminution globale d'énergie. Par exemple, la configuration à l'état fondamental de Gd est $[Xe]4f^75d^16s^2$ et non $[Xe]4f^65d^26s^2$.

La complication due au fait que l'énergie de l'orbitale n'est pas un guide fiable pour l'énergie totale disparaît lorsque les énergies des orbitales $3d$ tombent largement au-dessous de celles des orbitales $4s$, car la compétition est alors moins subtile. Il en est de même pour les cations des éléments du bloc d, où la disparition des électrons réduit les effets complexes des répulsions interélectroniques : tous les cations du bloc d ont des configurations d^n ; l'ion Fe, par exemple, a une configuration d^6 au-dessus d'un cœur d'argon. Pour la chimie, les configurations électroniques des ions du bloc d sont plus importantes que celles des atomes neutres. Dans les chapitres ultérieurs (à partir du chapitre 7), nous verrons la grande importance des ions des métaux d, car les modulations subtiles de leurs énergies sont à la base de propriétés importantes de leurs composés.

Pour une valeur donnée de n, l'occupation des orbitales atomiques suit l'ordre ns, np, (n − 1)d, (n − 2)f. Les orbitales dégénérées sont d'abord occupées par un seul électron avant d'être doublement occupées. Certaines modifications de l'ordre d'occupation se produisent pour les orbitales d et f.

Exemple 1.4 Détermination d'une configuration électronique

Donnez les configurations à l'état fondamental de l'atome Ti et de l'ion Ti^{3+}.

Réponse Pour l'atome, nous plaçons 22 électrons dans l'ordre indiqué ci-dessus, sans mettre plus de deux électrons dans une orbitale. Cela donne la configuration Ti $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^2$, soit $[Ar]4s^23d^2$, les deux électrons d se trouvant dans deux orbitales différentes avec des spins parallèles. Cependant, comme les orbitales $3d$ sont au-dessous des orbitales $4s$ au-delà de Ca, il convient d'inverser l'ordre d'écriture. La configuration s'écrit donc $[Ar]3d^24s^2$. La configuration du cation s'obtient formellement en enlevant *d'abord* les électrons s et *ensuite* le nombre d'électrons d nécessaire. Nous devons enlever trois électrons en tout, deux électrons s et un électron d. La configuration de Ti^{3+} est donc $[Ar]3d^1$.

Autotest 1.4 Donnez les configurations à l'état fondamental de Ni et Ni^{2+}.

(b) Le format du tableau périodique

La forme moderne du tableau périodique reflète le structure électronique sous-jacente des éléments. Nous pouvons voir maintenant, par exemple, que les blocs du tableau indiquent la sous-couche en cours de remplissage selon le principe de construction. Chaque période du tableau correspond à la complétion des sous-couches s et p d'une couche donnée. Le

[13] Pour une discussion plus approfondie sur ce point, voir L.G. Vanquickenborne, K. Pierloot et D. Devoghel, *J. Chem. Educ.* **71**, 469-71 (1994).

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net

numéro de la période est la valeur du nombre quantique principal n de la couche en cours de remplissage dans les groupes principaux du tableau.

Les numéros des groupes sont liés de près au nombre d'électrons de la **couche de valence**, la couche la plus externe de l'atome. Cependant, la relation précise dépend du numéro G du groupe et du système de numérotation adopté. Dans le système de numérotation « 1-18 » recommandé par l'IUPAC :

Bloc	**Nombre d'électrons de la couche de valence**
s, d	G
p	$G - 10$

Pour cette expression, la « couche de valence » d'un élément du bloc *d* est constituée des orbitales *ns* et $(n - 1)d$, et ainsi l'atome de scandium possède trois électrons de valence (deux électrons 4*s* et un électron 3*d*). Le nombre d'électrons de valence du sélénium, un élément du bloc *p* (Groupe 16) est 16 – 10 = 6. En revanche, dans le système de numérotation à chiffres romains, le numéro du groupe est égal au nombre d'électrons de valence *s* et *p* des blocs *s* et *p*. Ainsi, le sélénium appartient au Groupe VI et a donc six électrons (*s* et *p*) de valence. Le thallium appartient au Groupe III et a donc trois électrons *s* et *p* de valence.

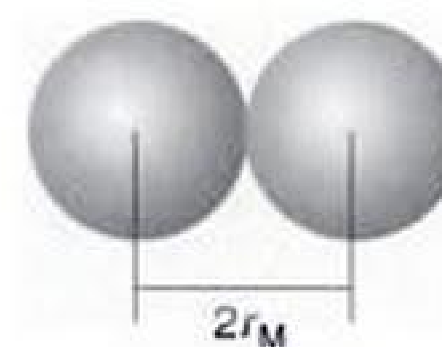
Les blocs du tableau périodique reflètent l'identité des orbitales qui sont occupées les dernières dans le processus de construction. Le numéro de la période est le nombre quantique principal de la couche de valence. Le numéro du groupe est lié, comme on l'indique ci-dessus, au nombre d'électrons de valence.

1.8 Paramètres atomiques

Certaines propriétés caractéristiques des atomes, en particulier leur taille et les énergies associées à l'arrachement et à l'addition d'électrons, présentent des variations périodiques avec le numéro atomique. Ces propriétés atomiques sont d'une importance considérable pour expliquer les propriétés chimiques des éléments. La connaissance de ces variations permet au chimiste de rationaliser ses observations et de prévoir les comportements chimiques et structuraux sans se reporter aux données enregistrées pour chaque élément.

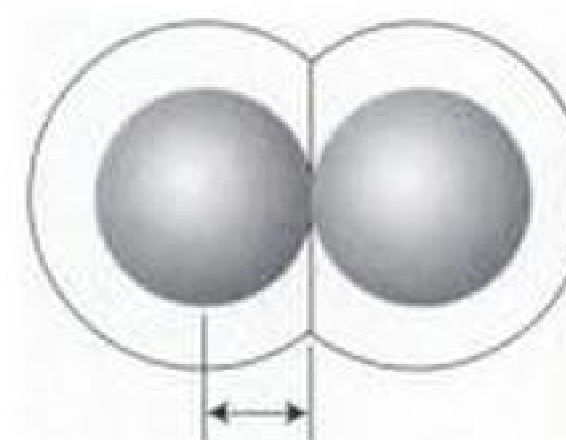
(a) Rayons atomiques et ioniques

L'une des propriétés les plus utiles d'un élément est la taille de ses atomes et de ses ions. Comme nous le verrons dans les chapitres ultérieurs, les considérations géométriques sont essentielles pour la structure de nombreux solides et la distance entre les électrons et le noyau de l'atome correspond bien à l'énergie nécessaire pour les enlever dans le processus de formation des ions.



1 Rayon métallique

La théorie quantique de l'atome ne conduit pas à des rayons atomiques ou ioniques précis parce qu'aux grandes distances, les fonctions d'onde des électrons diminuent exponentiellement avec la distance au noyau. Toutefois, malgré l'absence de rayon précis, nous nous attendons à ce que les atomes ayant beaucoup d'électrons soient plus gros, en un certain sens, que ceux qui ont peu d'électrons. Ces considérations ont conduit les chimistes à proposer diverses définitions du rayon atomique sur la base d'observations empiriques.



2 Rayon covalent

Le **rayon métallique** d'un élément est défini comme étant la moitié de la distance expérimentale entre les noyaux de deux atomes voisins du solide (**1**, mais voyez le paragraphe 2.7 pour affiner cette définition). De même, le **rayon covalent** d'un élément non métallique est défini comme étant la moitié de la distance internucléaire d'atomes voisins du même élément dans une molécule (**2**). Les liaisons multiples sont plus courtes que les liaisons simples. Les variations des rayons métalliques et ioniques peuvent se voir

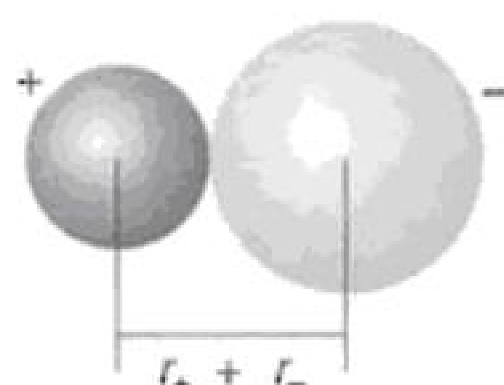
Éléments sous droits d'auteur

Tableau 1.4 Rayons atomiques (en angströms)*

Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
1,57	1,12											0,88	0,77	0,74	0,66	0,64
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
1,91	1,60											1,43	1,18	1,10	1,04	0,99
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,22	1,21	1,04	1,14
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,41	1,37	1,33
Cs	**Ba**	**Lu**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**		
2,72	2,24	1,72	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82		

*Les valeurs se rapportent à la coordinence 12 (voir le paragraphe 2.7) 1 Å = 100 pm.

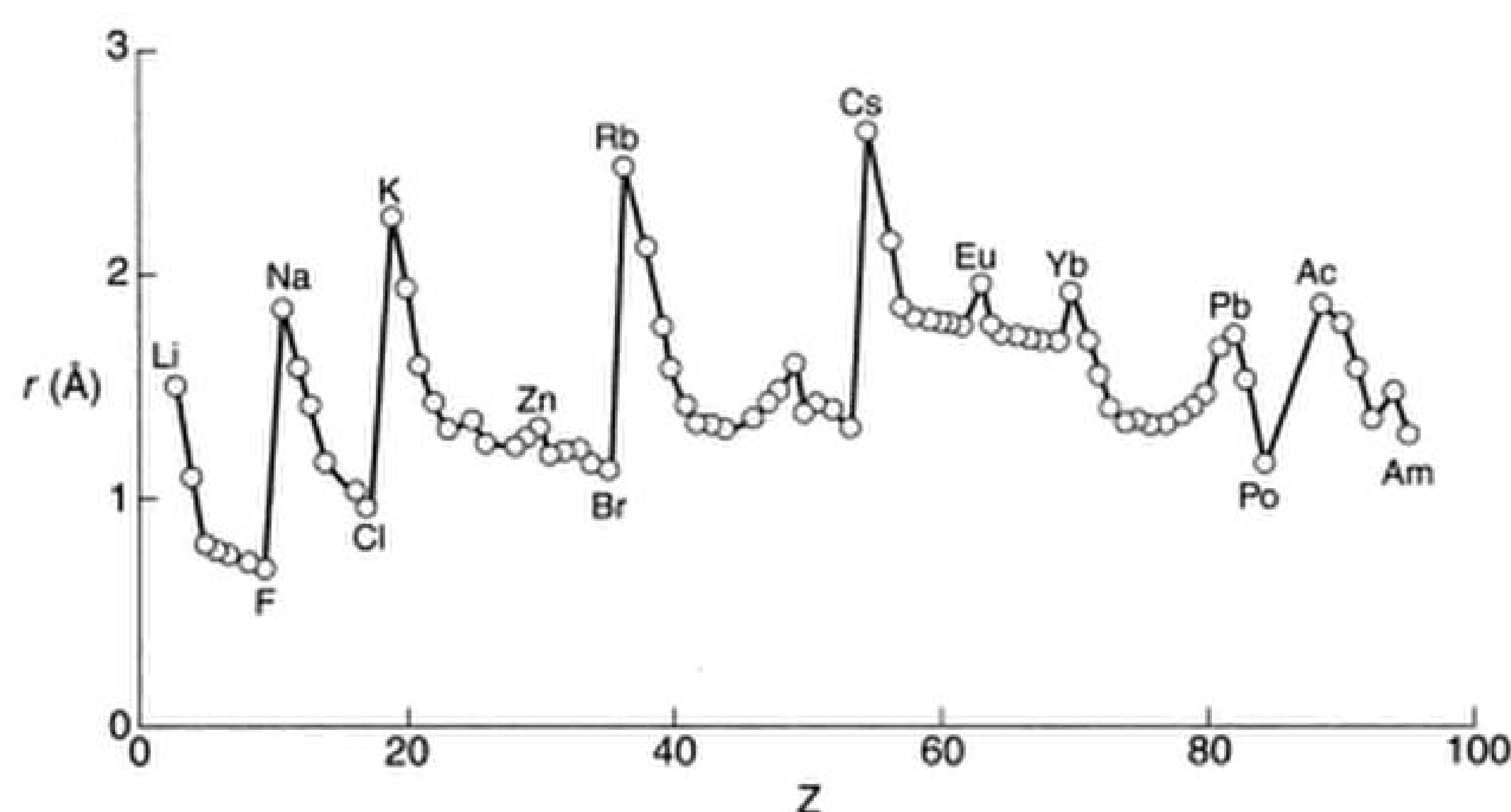
Source : A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5e éd., Clarendon Press, Oxford (1984).
On a donné les rayons métalliques pour les métaux, les rayons covalents de liaison simple pour les autres.



3 Rayon ionique

dans le tableau 1.4 et sont illustrées par la figure 1.21. Nous appellerons collectivement **rayons atomiques** ces rayons métalliques et covalents[14]. Le **rayon ionique** d'un élément est lié à la distance entre les noyaux de cations et d'anions voisins (**3**). Il faut prendre une décision arbitraire pour évaluer le rapport des contributions du cation et de l'anion à la distance entre les deux ions. Dans un schéma courant, le rayon de l'ion O^{2-} est pris égal à 1,40 Å (voir le paragraphe 2.10 pour affiner cette définition). Par exemple, on obtient le rayon ionique de Mg^{2+} en soustrayant **1,40 Å** de la distance internucléaire des ions voisins Mg^{2+} et O^{2-} dans MgO solide. Quelques rayons ioniques sont indiqués dans le tableau 1.5.

Les données du tableau 1.4 montrent que *les rayons atomiques augmentent du haut en bas d'un groupe*, et dans les blocs *s* et *p*, *ils diminuent de gauche à droite le long d'une période*. Ces tendances s'interprètent aisément en fonction de la structure électronique des atomes. En descendant dans un groupe, on trouve les électrons de valence dans des orbitales de nombre quantique principal croissant et par conséquent de rayon moyen de plus en plus grand. Le long d'une période, les électrons de valence sont dans des orbitales



1.21 Variation des rayons atomiques dans le tableau périodique. Notez la contraction des rayons qui suivent les lanthanides dans la Période 6. On a utilisé les rayons métalliques pour les éléments métalliques et les rayons covalents pour les éléments non métalliques.

[14] Les atomes peuvent être liés par des liaisons simples, doubles ou triples, et les différents ordres de liaison conduisent à des rayons covalents différents. Les rayons covalents de la figure 1.21 se rapportent à des liaisons simples entre les atomes.

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 1.5 Rayons ioniques (en angströms)*

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}			N^{3-}	O^{2-}	F^-
0,59(4)	0,27(4)	0,12(4)			1,71	1,35(2)	1,28(2)
0,76(6)						1,38(4)	1,31(4)
						1,40(6)	1,33(6)
						1,42(8)	
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
0,99(4)	0,49(4)	0,39(4)			2,12	1,84(6)	1,67(6)
1,02(6)	0,72(6)	0,53(6)					
1,16(8)	0,89(8)						
K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}			As^{3-}	Se^{2-}	Br^-
1,38(6)	1,00(6)	0,62(6)			2,22	1,98(6)	1,96(6)
1,51(8)	1,12(8)						
1,59(10)	1,28(10)						
1,60(12)	1,35(12)						
Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}		Te^{2-}	I^-
1,49(6)	1,16(6)	0,79(6)		0,69(6)		2,21(6)	20,6(6)
1,60(8)	1,25(8)	0,92(8)	1,22(8)				
1,73(12)	1,44(12)						
Cs^+	Ba^{2+}	Tl^{3+}					
1,67(6)	1,49(6)	0,88(6)					
1,74(8)	1,56(8)						
1,88(12)	1,75(12)						

*Les chiffres entre parenthèses sont la coordinence de l'ion. 1 Å = 100 pm.
Source : R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976). Le rayon de l'ion hexacoordiné NH_4^+ est d'environ 1,46 Å.

de la même couche, mais l'augmentation de la charge nucléaire effective le long de la période attire les électrons et rend les atomes de plus en plus compacts (tableau 1.4 et figure 1.21).

Il faut se souvenir de cette augmentation générale du rayon du haut en bas d'un groupe et de sa diminution le long d'une période, parce qu'elles correspondent à l'évolution de nombreuses propriétés chimiques.

La Période 6 présente une modification importante et intéressante de ces tendances générales. Nous voyons dans la figure 1.21 que les rayons métalliques de la troisième rangée du bloc *d* sont très proches de ceux de la deuxième rangée, alors qu'ils devraient être nettement supérieurs à cause de leur grand nombre d'électrons. Par exemple, les rayons du molybdène (***Z* = 42**) et du tungstène (***Z* = 74**) sont respectivement **1,40 Å** et **1,41 Å** bien que ce dernier possède **32** électrons de plus. La diminution du rayon ionique bien au-dessous de ce que prévoit une simple extrapolation dans le groupe est appelée **contraction lanthanide**. Ce nom indique l'origine de cet effet. Les éléments de la troisième rangée du bloc *d* (Période 6) sont précédés par les éléments de la première rangée du bloc *f*, les lanthanides, qui correspondent au remplissage des orbitales 4*f*. Ces orbitales ont de faibles propriétés de blindage[15]. L'addition des répulsions interélectroniques à travers le bloc *f* ne peut compenser l'augmentation de la charge nucléaire, et Z_{eff} augmente de gauche à droite le long de la période. L'effet prédominant de ce dernier phénomène attire les électrons et conduit à un atome plus compact.

On trouve une contraction similaire pour les éléments qui suivent le bloc *d*. Par exemple, bien que le rayon atomique augmente nettement entre le bore et l'aluminium (de **0,88 Å** pour B à **1,43 Å** pour Al), le rayon atomique du gallium (**1,53 Å**) n'est que légèrement plus grand que celui de l'aluminium. Comme pour la contraction lanthanide, cet effet peut être attribué aux faibles capacités de blindage des électrons *d* des éléments précédents de la période. Bien que de faibles variations du rayon atomique puissent

[15] Une analyse détaillée (voir D.R. Lloyd, *J. Chem. Educ.* **53**, 502 (1966) soutient le point de vue selon lequel la faible capacité de blindage des électrons *f* provient de leurs distributions radiales et non, comme on le dit parfois, de leurs formes angulaires.

Éléments sous droits d'auteur

sembler de peu d'importance, les rayons atomiques jouent en fait un rôle central pour les propriétés chimiques des éléments, et de petites variations peuvent avoir des conséquences importantes.

Une caractéristique générale qui apparaît dans le tableau 1.5 est que *tous les anions sont plus gros et tous les cations plus petits que les atomes correspondants* (considérablement, dans certains cas) L'augmentation du rayon atomique lors de la formation de l'anion résulte des répulsions interélectroniques, plus importantes dans l'anion que dans l'atome neutre. Le rayon du cation, plus petit que celui de l'atome neutre, est une conséquence non seulement de la diminution des répulsions interélectroniques qui suit la perte des électrons, mais aussi du fait que la formation des cations résulte typiquement de la perte des électrons de valence. Cette perte ne laisse en général derrière elle que le cœur, beaucoup plus compact, de l'atome. En tenant compte de ces différences générales, les variations des rayons ioniques dans le tableau périodique sont à l'image de celles des atomes.

Les rayons atomiques augmentent du haut en bas d'un groupe et, dans les blocs s et p, diminuent de gauche à droite dans une période. La contraction lanthanide est une diminution du rayon atomique des éléments qui suivent le bloc f. Tous les anions sont plus gros et tous les cations sont plus peits que les atomes correspondants.

(b) Énergie d'ionisation

La facilité avec laquelle on peut enlever un électron à un atome est mesurée par son **énergie d'ionisation *I***, l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron à l'atome en phase gazeuse :



$$A(g) \longrightarrow A^+(g) + e^-(g) \qquad I = E(A^+, g) - E(A, g) \tag{8}$$

L'**énergie de première ionisation I_1** est l'énergie d'ionisation de l'électron le moins solidement lié à l'atome neutre, l'**énergie de deuxième ionisation I_2** est l'énergie d'ionisation du cation résultant, et ainsi de suite.

Les énergies d'ionisation s'expriment commodément en **électronvolts (eV)**, **1 eV** étant l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel de **1 V**. Comme cette énergie est égale à $e \times (1\ \mathrm{V})$, il est facile d'en déduire que **1 eV** est équivalent à **96,485 kJ.mol^{-1}**.

L'énergie d'ionisation de l'atome H est **13,6 eV**, donc arracher un électron à un atome H revient à l'extraire par une différence de potentiel de **13,6 V**. Dans les calculs thermodynamiques, il est souvent plus commode d'utiliser l'**enthalpie d'ionisation**, l'enthalpie standard du processus de l'équation 8, typiquement à **298 K**. L'enthalpie d'ionisation molaire est supérieure de $\frac{5}{2}$ ***RT*** à l'énergie d'ionisation[16]. Toutefois, comme ***RT*** ne vaut que **2,5 kJ.mol^{-1}** (ou **0,026 eV**) à température ambiante et que les énergies d'ionisation sont de l'ordre de **10^2–10^3 kJ.mol^{-1} (1–10 eV)**, on peut souvent ignorer la différence entre l'énergie d'ionisation et l'enthalpie d'ionisation. Dans cet ouvrage, nous exprimons les énergies d'ionisation en électronvolts et les enthalpies d'ionisation en kilojoules par mole.

Dans une large mesure, l'énergie de première ionisation d'un élément est déterminée par l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute de l'atome dans son état fondamental[17]. Les énergies de première ionisation varient de façon systématique à travers le tableau périodique (tableau 1.6 et figure 1.22), les valeurs plus faibles se trouvant en bas et à gauche (vers le césium) et les plus élevées en haut et à droite (près de l'hélium). La variation suit celle de la charge nucléaire effective, déjà mentionnée à propos du principe de construction, et (comme pour Z_{eff}) il y a quelques modulations subtiles dues à

[16] Cette différence provient du changement de température (à pression constante) de $T = 0$ (implicite dans la définition de I) à la température T (typiquement 298 K) à laquelle se rapporte la valeur de l'enthalpie, et du remplacement de 1 mol de particules gazeuses par 2 mol à cette dernière température.

[17] Cette approximation est valable si les électrons restant après l'ionisation n'ajustent pas de façon significative leurs distributions spatiales. Pour l'ionisation de He, par exemple, l'énergie d'ionisation est la différence d'énergie entre He et He^+ et, comme l'électron est lié beaucoup plus fortement dans He^+ que dans He, l'énergie d'ionisation ne peut pas être imputée uniquement à l'énergie de l'orbitale monoélectronique de l'atome neutre.

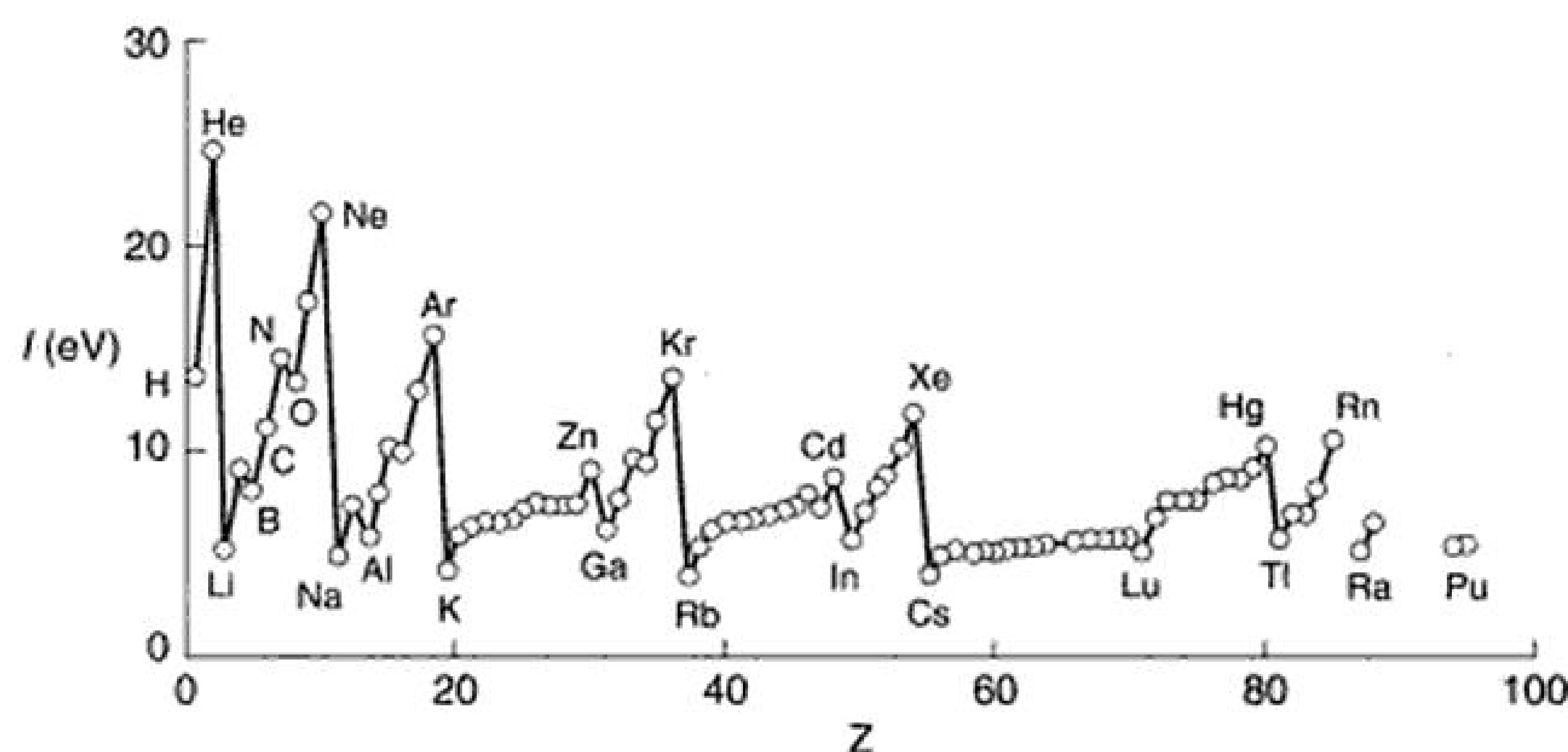
Éléments sous droits d'auteur

Tableau 1.6 Énergies de première et de deuxième ionisation des éléments (en électronvolts*).

H							**He**
13,60							24,59
							54,51
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
5,32	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
75,63	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96
122,4	153,85	37,93	47,88	47,44	54,93	62,70	63,45
		259,30					
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	12,97	15,76
47,28	15,03	18,83	16,34	19,72	23,33	23,80	27,62
71,63	80,14	28,44	33,49	30,18	34,83	39,65	40,71
		119,96					
K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
4,34	6,11	6,00	7,90	9,81	9,75	11,81	14,00
31,62	11,87	20,51	15,93	18,63	21,18	21,80	24,35
45,71	50,89	30,71	34,22	28,34	30,82	36,27	36,95
Rb	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
4,18	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13
27,28	11,03	18,87	14,63	18,59	18,60	19,13	21,20
40,42	43,63	28,02	30,50	25,32	27,96	33,16	32,10
Cs	**Ba**	**Ti**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
3,89	5,21	6,11	7,42	7,29	8,42	9,64	10,74
25,08	10,00	20,43	15,03	16,69	18,66	16,58	
35,24	37,51	29,83	31,94	25,56	27,98	30,06	
	Ra						
	5,28						
	10,15						
	34,20						

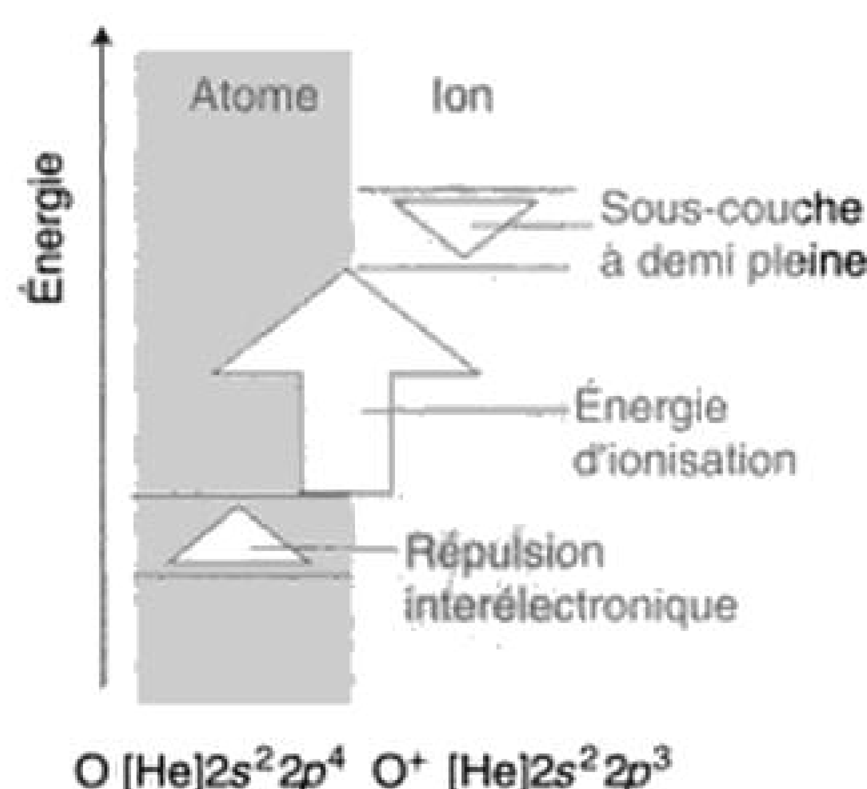
*Pour convertir en kJ.mol^{-1}, multipliez par 96,485. Voir l'appendice 1 pour une liste plus longue.
Source : C.E. Moore, *Atomic energy levels*, NBS Circular 467 (1949-58).

l'influence des répulsions interélectroniques dans la même sous-couche. Les énergies d'ionisation sont aussi fortement corrélées avec les rayons atomiques, dans la mesure où les éléments qui ont de petits rayons ioniques ont en général des énergies d'ionisation élevées. On explique cette corrélation par le fait que l'électron d'un petit atome est proche du noyau et subit une forte attraction coulombienne.



1.22 Évolution des énergies de première ionisation dans le tableau périodique.

Éléments sous droits d'auteur



1.23 Variations d'énergie accompagnant l'ionisation de l'atome d'oxygène. Deux facteurs contribuent à la diminution entre l'azote et l'oxygène. L'un est la répulsion entre les deux électrons d'une orbitale $2p$ dans l'atome neutre. L'autre est l'énergie relativement faible de la sous-couche $2p$ à demi pleine de l'atome ionisé.

Certaines différences de l'énergie d'ionisation peuvent être aisément expliquées. On peut citer comme exemple le fait que l'énergie de première ionisation du bore est plus faible que celle du béryllium malgré la charge nucléaire effective plus élevée du premier. Cette anomalie s'explique aisément en remarquant que, pour le bore, l'électron le plus externe occupe une orbitale $2p$ et est donc moins fortement lié que s'il occupait une orbitale $2s$. Il en résulte que I_1 retombe à une valeur plus faible. La diminution entre l'azote et l'oxygène a une explication légèrement différente. Les configurations des deux atomes sont



N $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ O $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Nous voyons que, dans un atome O, il y a deux électrons dans la même orbitale $2p$. Ils sont si proches l'un de l'autre qu'ils se repoussent fortement, et cette forte répulsion compense la plus grande charge nucléaire. Une autre contribution à cette différence est l'énergie plus faible de l'ion O^+ à cause de sa configuration $2s^2 2p^3$: comme nous l'avons vu, une sous-couche à demi pleine a une énergie relativement basse (figure 1.23).

Exemple 1.5 Expliquer une variation de l'énergie d'ionisation

Expliquez la diminution de l'énergie de première ionisation entre le phosphore et le soufre.

Réponse Les configurations à l'état fondamental des deux atomes sont :



P $[Ne]3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ S $[Ne]3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$

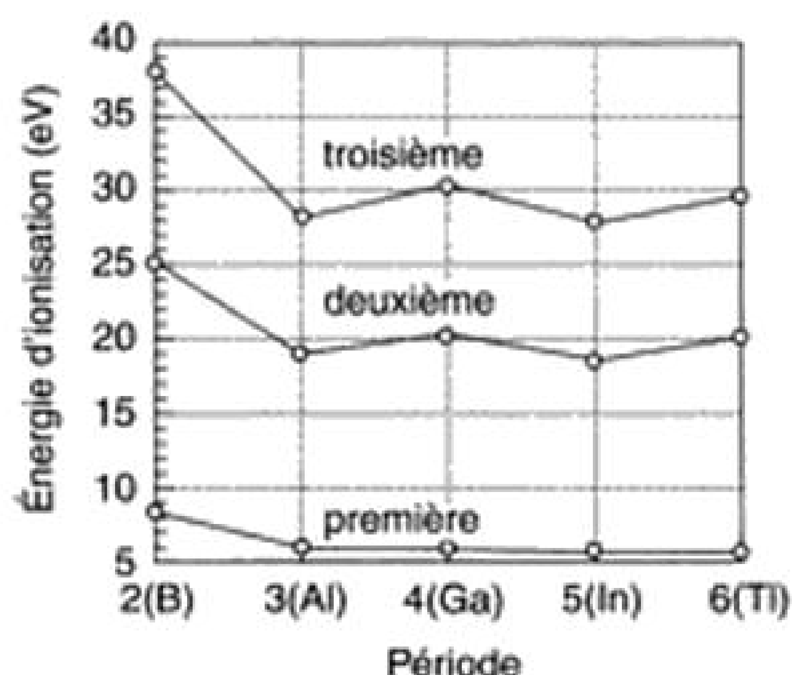
Comme dans le cas analogue de N et O, deux électrons se trouvent dans une orbitale $3p$ dans la configuration à l'état fondamental de S. Ils sont si proches l'un de l'autre qu'ils se repoussent fortement, et cette répulsion accrue compense l'effet de la charge nucléaire plus grande sur S que sur P. Comme pour la différence entre N et O, la sous-couche à demi pleine de S^+ contribue également à la diminution de l'énergie de l'ion et donc à son énergie d'ionisation plus faible.

Autotest 1.5 Expliquez la diminution de l'énergie de première ionisation entre le fluor et le chlore.

Lorsqu'on passe au fluor et au néon selon le principe de construction, les derniers électrons se placent dans des orbitales déjà à demi pleines et l'énergie d'ionisation continue à augmenter. Les valeurs plus élevées des énergies d'ionisation de ces deux éléments reflètent les valeurs élevées de Z_{eff}. La valeur de I_1 diminue brusquement du néon au sodium lorsque l'électron le plus externe occupe la couche suivante qui a un nombre quantique principal plus grand et est donc plus loin du noyau.

Une autre caractéristique des énergies d'ionisation des éléments, d'une importance considérable en chimie inorganique, est que *les énergies d'ionisation successives d'une espèce exigent des énergies de plus en plus élevées*. Ainsi l'énergie de deuxième ionisation d'un élément (l'énergie nécessaire pour arracher un électron au cation E^+) est supérieure à l'énergie de première ionisation, et son énergie de troisième ionisation est encore plus élevée. Cela s'explique par le fait que plus la charge positive d'une espèce est élevée, plus l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron est grande. La différence d'énergie d'ionisation est fortement accrue lorsqu'un électron est arraché à une couche interne de l'atome (comme c'est le cas pour l'énergie de deuxième ionisation du lithium et de tous ses congénères) parce que l'électron doit être extrait d'une orbitale compacte dans laquelle il est en forte interaction avec le noyau. L'énergie de première ionisation du lithium, par exemple est **5,3 eV**, mais son énergie de deuxième ionisation est **75,6 eV**, plus de dix fois supérieure.

Le schéma des énergies d'ionisation successives dans un groupe est loin d'être simple. La figure 1.24 montre les énergies de première, deuxième et troisième ionisation du groupe du bore (Groupe 13/III). Bien qu'elles suivent l'ordre prévu $I_1 < I_2 < I_3$, la forme de chaque courbe ne suggère aucune tendance simple. La leçon à en tirer est que chaque fois qu'un raisonnement se fonde sur de petites différences, il est toujours préférable de se référer aux valeurs numériques réelles plutôt que de conjecturer un résultat vraisemblable.



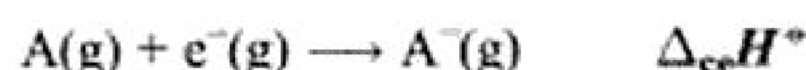
1.24 Les énergies de première, deuxième et troisième ionisation des éléments du Groupe 13/III. Les énergies d'ionisation successives augmentent, mais il n'existe pas de relation claire entre les énergies d'ionisation lorsqu'on descend dans le groupe.

Éléments sous droits d'auteur

Les énergies de première ionisation varient de façon systématique dans le tableau périodique (tableau 1.6 et figure 1.22), les plus faibles se trouvant en bas à gauche (près du césium) et les plus élevées en haut à droite (près de l'hélium). Les énergies d'ionisation successives nécessitent des énergies de plus en plus élevées.

(c) Affinité électronique

L'**enthalpie de capture d'électron** $\Delta_{ce}H^\circ$ est la variation d'enthalpie standard par mole d'atomes pour la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse :



$$A(g) + e^-(g) \longrightarrow A^-(g) \qquad \Delta_{ce}H^\circ$$

La capture de l'électron peut être exothermique ou endothermique. Bien que le terme correct en thermodynamique soit « enthalpie de capture d'électron », la plus grande partie de la chimie inorganique utilise une propriété très voisine, l'**affinité électronique** E_a de l'élément (tableau 1.7), qui est la différence d'énergie

$$E_a = E(A, g) - E(A^-, g) \qquad (9)$$

À $T = 0$, l'affinité électronique est l'opposé de l'enthalpie de capture d'électron[18]. Une affinité électronique positive indique que l'énergie de l'ion A^- est plus basse, plus négative, donc plus favorable que celle de l'atome neutre A.[19] Comme pour les énergies et les enthalpies d'ionisation, nous noterons les affinités électroniques en électronvolts et les enthalpies de capture d'électron en kilojoules par mole.

L'affinité électronique d'un élément est déterminée en grande partie par l'énergie de l'orbitale la plus basse non pleine (ou à demi pleine) de l'atome à l'état fondamental. Cette orbitale est la deuxième des deux **orbitales frontières** de l'atome, sa partenaire étant l'orbitale pleine la plus haute. Les orbitales frontières sont le siège de la plupart des changements de distribution électronique qui se produisent lorsqu'une liaison se forme, et nous constaterons de plus en plus leur importance au cours de cet ouvrage. Un élément possède une affinité électronique élevée si l'électron supplémentaire peut se placer dans une couche où il est soumis à une forte charge nucléaire effective. C'est le cas des éléments situés vers le haut et à droite du tableau périodique, comme nous l'avons déjà expliqué. Par conséquent, on peut prévoir que les éléments proches du fluor (en particulier

Tableau 1.7 Affinités électroniques des éléments des groupes pincipaux (en électronvolts*)

H							He
0,754							−0,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0,618	≤ 0	0,277	1,263	−0,07	1,461 −8,75	3,399	−1,2
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,548	≤ 0	0,441	1,385	0,747	2,077 −5,51	3,617	−1,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,502	+0,02	0,30	1,2	0,81	2,021	3,365	−1,0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,486	+0,05	0,3	1,2	1,07	1,971	3,059	−0,8

*Pour convertir en $kJ.mol^{-1}$, multipliez par 96,485.

La première valeur se rapporte à la formation de X^- à partir de l'atome neutre X ; la deuxième valeur à la formation de X^{2-} à partir de X^-.

Source : H. Hotop et W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 731 (1985).

[18] Plus exactement, $\Delta_{ce}H^\circ = -E_a - \frac{5}{2}RT$. La contribution de $\frac{5}{2}RT$ est généralement négligée.

[19] Soyez attentif au fait que certains identifient les affinités électroniques aux enthalpies de capture d'électron, si bien que, de façon quelque peu irrationnelle, une affinité électronique positive indique que l'énergie de A^- est plus élevée, donc moins favorable, que celle de A.

Éléments sous droits d'auteur

l'oxygène, l'azote et le chlore, mais pas les gaz nobles) ont les affinités électroniques les plus élevées. L'enthalpie de capture du deuxième électron, la variation d'enthalpie qui correspond à la capture d'un deuxième électron par l'atome neutre, est toujours positive parce que la répulsion des électrons surpasse l'attraction nucléaire.

Les affinités électroniques des éléments proches du fluor dans le tableau périodique sont les plus élevées.

Exemple 1.6 Expliquer la variation d'affinité électronique

Expliquez la grande diminution d'affinité électronique entre le lithium et le béryllium malgré l'augmentation de la charge nucléaire.

Réponse Les configurations électroniques des deux atomes sont $[He]2s^1$ et $[He]2s^2$. L'électron supplémentaire se place dans l'orbitale 2*s* du lithium, mais il doit se placer dans l'orbitale 2*p* du béryllium, où il est moins fortement lié. En fait, la charge nucléaire est si bien blindée dans le béryllium que la capture d'électron est endothermique.

Autotest 1.6 Expliquez la diminution d'affinité électronique entre le carbone et l'azote.

(d) Électronégativité

L'**électronégativité** χ (khi) d'un élément est l'aptitude de l'atome de cet élément à attirer vers lui les électrons lorsqu'il fait partie d'un composé. Un atome qui a une forte tendance à acquérir des électrons est dit fortement **électronégatif** (comme les éléments proches du fluor). S'il a tendance à perdre des électrons (comme les métaux alcalins), il est dit **électropositif**. Les électronégativités ont de nombreuses applications et seront utilisées dans des raisonnements tout au long de cet ouvrage : la description des énergies de liaison, la prédiction de la polarité des liaisons et l'explication des types de réactions que les substances subissent.

L'électronégativité d'un élément a été définie de plusieurs façons différentes et son interprétation précise est encore un sujet de controverse[20]. De même, il y a eu plusieurs tentatives pour établir une échelle quantitative d'électronégativité. La formulation originale de Linus Pauling (qui a donné les valeurs appelées χ_P dans le tableau 1.8 et qui est illustrée par la figure 1.25) est tirée de concepts reliés aux énergies de formation des liaisons que nous étudierons au chapitre 3. Une définition plus adaptée à l'esprit de ce chapitre, dans la mesure où elle est fondée sur les propriétés des atomes, a été proposée par Robert Mulliken. Il a observé que si un atome possède une énergie d'ionisation I élevée et une affinité électronique E_a élevée, il a plutôt tendance à capter des électrons qu'à en perdre lorsqu'il fait partie d'un composé, et qu'il faut donc le classer comme très électronégatif. Inversement, si l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique sont toutes deux faibles, l'atome a tendance à perdre des électrons plutôt qu'à en capter, et il doit être classé comme électropositif. Cette observation a conduit à définir l'**électronégativité de Mulliken** χ_M comme la moyenne entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'élément :

$$\chi_M = \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{E}_a) \qquad (10)$$

Si $\boldsymbol{I}$ et $\boldsymbol{E}_a$ sont toutes deux élevées, l'électronégativité est élevée ; si les deux sont faibles, l'électronégativité est faible.

Le problème posé par la définition de l'électronégativité de Mulliken vient du fait que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de la définition sont liées à l'**état de valence**, la configuration électronique supposée de l'atome lorsqu'il fait partie d'une molécule. Il faut donc effectuer quelques calculs parce que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique qu'il faut utiliser pour calculer χ_M sont des mélanges de valeurs

[20] Pour sentir le parfum de cette controverse, voir : R.G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **23**, 1 (1990) et L.C. Allen, *Acc. Chem. Res.* **23**, 23 (1990).

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 1.8 Électronégativités de Pauling χ_P (en italique) et de Mulliken χ_M.

H							He
2,20							
3,06							5,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0,98	*1,57*	*2,04*	*2,55*	*3,04*	*3,44*	*3,98*	
1,28	1,99	1,83	2,67	3,08	3,22	4,43	4,60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,93	*1,31*	*1,61*	*1,90*	*2,19*	*2,58*	*3,16*	
1,21	1,63	1,37	2,03	2,39	2,65	3,54	3,36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,82	*1,00*	*1,81*	*2,01*	*2,18*	*2,55*	*2,96*	*3,0*
1,03	1,30	1,34	1,95	2,26	2,51	3,24	2,98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,82	*0,95*	*1,78*	*1,96*	*2,05*	*2,10*	*2,66*	*2,6*
0,99	1,21	1,30	1,83	2,06	2,34	2,88	2,59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0,79	*0,89*	*2,04*	*2,33*	*2,02*			

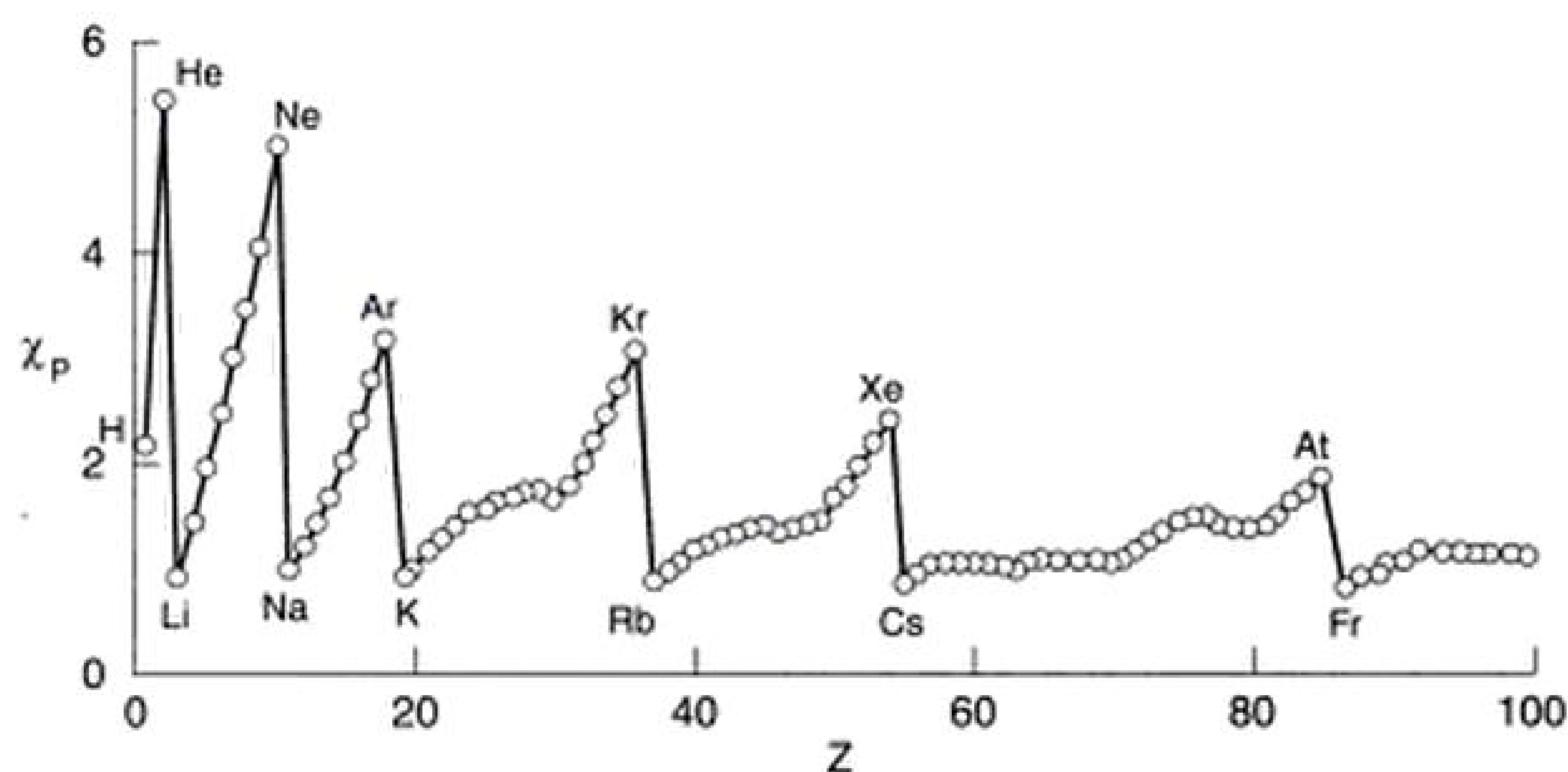
Source: Valeurs de Pauling : A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961) ; L.C. Allen et J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Valeurs de Mulliken : L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). Les valeurs de Mulliken ont été adaptées au domaine des valeurs de Pauling.

correspondant aux différents états réels de l'atome. Nous n'avons pas besoin d'entrer dans ces calculs, mais les valeurs obtenues données dans le tableau 1.8 peuvent être comparées aux valeurs de Pauling. Les deux échelles sont approximativement concordantes. Une formule raisonnable de conversion peut s'écrire :

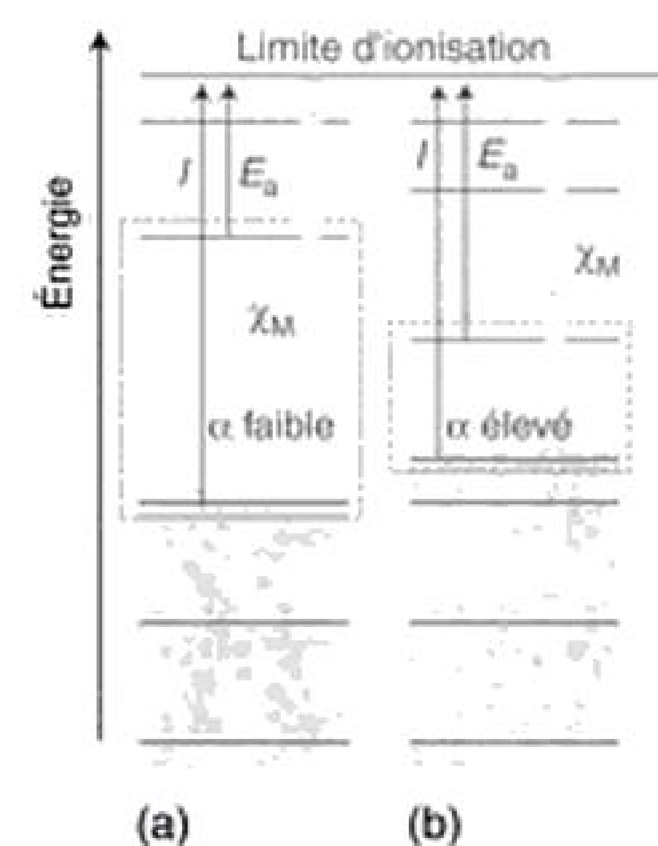
$$\chi_P = 1,35\chi_M^{1/2} - 1,37 \quad (11)$$

Comme les éléments proches du fluor sont ceux qui possèdent les énergies d'ionisation et les affinités électroniques les plus élevées, ces éléments ont les électronégativités de Mulliken les plus élevées. Comme χ_M dépend des niveaux d'énergie atomiques — et en particulier de la place des orbitales frontières (figure 1.26) — l'électronégativité d'un élément est élevée si les deux orbitales frontières de ses atomes ont une énergie faible.

On a proposé diverses autres définitions « atomiques » de l'électronégativité. Une échelle largement utilisée, suggérée par A.L. Allred et E. Rochow, est fondée sur le point de vue selon lequel l'électronégativité est déterminée par le champ électrique à la surface de l'atome. Comme nous l'avons vu, un électron d'un atome subit une charge nucléaire



1.25 Variation de l'électronégativité de Pauling dans le tableau périodique.



1.26 Interprétation de l'électronégativité et de la polarisabilité d'un élément en termes d'énergies des orbitales frontières (l'orbitale occupée la plus haute et l'orbitale vide la plus basse). L'électronégativité est élevée lorsque les orbitales frontières sont de faible énergie. La polarisabilité est élevée lorsque les orbitales frontières sont proches l'une de l'autre. (a) χ_M faible, α faible ; (b) χ_M plus élevé, α plus élevé.

Éléments sous droits d'auteur

effective Z_{eff}. Le potentiel électrique d'un tel atome est proportionnel à Z_{eff}/r, et le champ électrique est proportionnel à Z_{eff}/r^2. Dans la **définition d'Allred-Rochow** χ_{AR} de l'électronégativité, on suppose que χ_{AR} est proportionnelle à ce champ, r étant le rayon covalent de l'atome :

$$\chi_{AR} = 0,744 + \frac{0,3590 Z_{eff}}{(r/\text{Å})^2} \quad (12)$$

Les constantes numériques ont été choisies de façon à obtenir des valeurs comparables aux électronégativités de Pauling. Selon la définition d'Allred-Rochow, les éléments qui ont des électronégativités élevées sont ceux qui ont une charge nucléaire effective élevée et un petit rayon covalent. Les valeurs d'Allred-Rochow sont proches de celles des électronégativités de Pauling et sont utiles pour étudier les distributions électroniques dans les composés.

L'électronégativité d'un élément est l'aptitude d'un atome de l'élément à attirer les électrons lorsqu'il fait partie d'un composé ; selon la définition de Mulliken, l'électronégativité d'un élément est la moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, et donc l'énergie moyenne des orbitales frontières de l'atome.

(e) Polarisabilité

La **polarisabilité** α d'un atome est son aptitude à être déformé par un champ électrique (celui d'un ion voisin, par exemple)[21]. Un atome ou un ion (le plus souvent un anion) est très polarisable si sa distribution électronique se déforme facilement, ce qui est le cas si des orbitales atomiques non occupées sont proches des orbitales occupées de haute énergie. Cela signifie que la polarisabilité sera vraisemblablement élevée si la distance entre les orbitales frontières est petite, et faible si cette distance est grande (voir la figure 1.26) On trouve typiquement des orbitales frontières proches dans les atomes et les ions gros et lourds, comme les atomes et les ions des métaux alcalins lourds et des halogènes lourds, et ces atomes et ces ions sont les plus polarisables. Les atomes petits et légers, comme les atomes et les ions proches du fluor, ont typiquement des niveaux d'énergie très espacés, et ces atomes et ces ions sont les moins polarisables.

Un atome ou un ion polarisable a des orbitales frontières d'énergies voisines ; les atomes et les ions gros et lourds ont tendance à être très polarisables.

[21] La polarisabilité est liée à une grandeur empirique appelée *dureté* ; voir le paragraphe 5.12.

Éléments sous droits d'auteur

Pour en savoir plus

P.A. Cox, *The elements : their origin, abundance and distribution.* Oxford University Press (1989). Un exposé concis et facile à lire.

G.P. Wulfsberg, Periodic table trends in the properties of th elements. Dans *Encyclopedia of inorganic chemistry* (éd. R.B. King), Vol. 16, pp. 3079-91. Wiley, New-York (1994).

R.J. Puddephatt et P.K. Monaghan, *The periodic table of the elements.* Oxford University Press (1986). Un survol élémentaire de la structure du tableau périodique et des tendances des propriétés des éléments.

P.W. Atkins, *Physical chemistry.* Oxford University Press et W.H. Freeman & Co, New-York (1998). Les chapitres 11 et 12 présentent les principes de la structure atomique.

P.W. Atkins, *Quanta : a handbook of concepts.* Oxford University Press (1991). Un ensemble d'exposés non mathématiques des concepts de la chimie quantique présentés sous forme d'encyclopédie.

J. Emsley, *The elements.* Oxford University Press (1998). Un ensemble très utile de données et d'informations dans un format maniable.

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry.* Oxford University Press (1998). Un exposé général sur les tendances de structure et de liaison à travers le tableau périodique.

Exercices

1.1 Écrivez des équations équilibrées pour les réactions nucléaires ci-dessous (écrivez l'émission de l'excès d'énergie sous forme d'un photon de radiation électromagnétique, γ) : (a) $^{14}N + {}^{4}He$ pour obtenir ^{17}O ; (b) ^{12}C + p pour obtenir ^{13}N ; (c) ^{14}N + n pour obtenir ^{3}H et ^{12}C. (Cette dernière réaction conduit à une concentration stationnaire de ^{3}H radioactif dans la haute atmosphère.

1.2 Une source possible de neutrons pour les processus de capture de neutrons mentionnés dans le texte est la réaction de ^{22}Ne avec des particules α qui donne ^{25}Mg et des neutrons. Écrivez l'équation équilibrée de la réaction nucléaire.

1.3 Sans consulter de références, dessinez la forme du tableau périodique avec les numéros des groupes et des périodes et identifiez les blocs *s*, *p* et *d*. Identifiez autant d'éléments que possible. (En progressant dans votre étude de la chimie inorganique, vous devriez apprendre les positions de tous les éléments des blocs *s*, *p* et *d* et associer leurs positions dans le tableau périodique avec leurs propriétés chimiques).

1.4 Quel est le rapport de l'énergie d'un ion He^{+} à l'état fondamental à celle d'un ion Be^{3+} ?

1.5 L'énergie d'ionisation de H est **13,6 eV**. Quelle est la différence d'énergie entre les niveaux $n = 1$ et $n = 6$?

1.6 Quelle est la relation entre les nombres quantiques de moment angulaire possibles et le nombre quantique principal ?

1.7 Combien y a-t-il d'orbitales dans une couche de nombre quantique principal *n* ? (*Indication* : commencez par $n = 1$, **2** et **3** et essayez de trouver une relation).

1.8 En utilisant des schémas des orbitales **2*s*** et **2*p***, établissez la distinction entre (a) la fonction d'onde radiale, (b) la fonction de distribution radiale et (c) la fonction d'onde angulaire.

1.9 Comparez l'énergie de première ionisation du calcium et celle du zinc. Expliquez la différence en termes d'équilibre entre le blindage dû au plus grand nombre d'électrons ***d*** et l'effet de la charge nucléaire accrue.

1.10 Comparez les énergies de première ionisation du strontium, du baryum et du radium. Reliez l'irrégularité à la contraction lanthanide.

1.11 Les énergies de deuxième ionisation de quelques éléments de la Période 4 sont :

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64 eV

Identifiez l'orbitale où se produit l'ionisation et expliquez le sens de variation des valeurs.

1.12 Donnez la configuration à l'état fondamental de (a) C, (b) F, (c) Ca, (d) Ga^{3+}, (e) Bi, (f) Pb^{2+}.

1.13 Donnez la configuration à l'état fondamental de (a) Sc, (b) V^{3+}, (c) Mn^{2+}, (d)Cr^{2+}, (e) Co^{3+}, (f) Cr^{6+}, (g) Cu et (h) Gd^{3+}.

1.14 Donnez la configuration à l'état fondamental de (a) W, (b) Rh^{3+}, (c) Eu^{3+}, (d) Eu^{2+}, (e) V^{5+}, (f) Mo^{4+}.

1.15 Expliquez les variations, élément par élément, dans la Période 3 (a) de l'énergie d'ionisation, (b) de l'affinité électronique et (c) de l'électronégativité.

1.16 Expliquez le fait que deux éléments du Groupe 5, le niobium (Période 5) et le tantale (Période 6) ont le même rayon métallique.

1.17 Discutez la variation de l'électronégativité dans la Période 2, du lithium au fluor. Pouvez-vous expliquer de façon détaillée l'évolution de l'énergie d'ionisation ?

1.18 Identifiez les orbitales frontières de l'atome de Be.

1.19 Comparez l'évolution de l'énergie d'ionisation, du rayon atomique et de l'électronégativité. Expliquez les parallélismes.

Éléments sous droits d'auteur

Problèmes

1.1 Montrez qu'un atome de configuration ns^2np^6 est de symétrie sphérique. En est-il de même d'un atome de configuration ns^2np^3 ?

1.2 Selon l'interprétation de Born, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume $d\tau$ est proportionnelle à $\varphi^* \varphi d\tau$. (a) Quelle est la localisation la plus probable de l'électron de l'atome H à l'état fondamental ? (b) Quelle est sa distance la plus probable au noyau, et pourquoi est-elle différente ? (c) Quelle est la distance au noyau la plus probable pour un électron **2*s*** ?

1.3 Les énergies d'ionisation du rubidium et de l'argent sont respectivement **4,18 eV** et **7,57 eV**. Calculez les énergies d'ionisation d'un atome H dont l'électron serait dans les orbitales de ces deux atomes et expliquez la différence des valeurs.

1.4 Lorsqu'on dirige le rayonnement à **58,4 nm** d'une lampe à décharge d'hélium sur un échantillon de krypton, des électrons sont éjectés avec une vitesse de $\mathbf{1{,}59 \times 10^6\ m.s^{-1}}$. Ce même rayonnement éjecte des électrons des atomes de rubidium avec une vitesse de $\mathbf{2{,}45 \times 10^6\ m.s^{-1}}$.Quelles sont les énergies d'ionisation (en **eV**) de ces deux éléments ?

1.5 Examinez les propositions ancienne et moderne pour la construction du tableau périodique. Vous devez prendre en considération les tentatives de disposition des éléments sur des hélices et des cônes aussi bien que sur des surfaces planes, plus pratiques. Quels sont, à votre avis, les avantages et les inconvénients des diverses dispositions ?

1.6 Le choix des éléments qui doivent être placés dans le bloc *f* a été l'objet d'une certaine controverse. W.B. Jensen a exprimé son point de vue dans *J. Chem. Educ.* **59**, 635 (1982). Résumez la controverse et le raisonnement de Jensen.

1.7 Les abondances naturelles des éléments voisins dans le tableau périodique diffèrent au moins d'un facteur dix. Expliquez ce phénomène.

1.8 Équilibrez la réaction nucléaire : $^{246}_{96}Cm + {}^{12}_{6}C \longrightarrow$ ___ $+ 5\,^{1}_{0}n$.

1.9 Expliquez de quelle façon vous pourriez déterminer, en utilisant les tables, si la réaction nucléaire du problème 1.8 correspond ou non à une libération d'énergie.

1.10 Considérez le processus du blindage dans les atomes en utilisant Be comme exemple. Qu'est-ce qui est blindé ? Par rapport à quoi s'exerce le blindage ? Quel est le résultat du blindage ?

1.11 En général, les énergies d'ionisation augmentent le long d'une période de gauche à droite. Expliquez pourquoi l'énergie de deuxième ionisation du chrome est supérieure et non inférieure à celle du manganèse.

1.12 Dessinez les deux orbitales *d* du plan *xy* sous forme de projections dans le plan du papier. Annotez chaque dessin avec la fonction mathématique appropriée, et ajoutez un couple d'axes de coordonnées cartésiennes. Indiquez sur les lobes des orbitales les signes + et – corrects.

1.13 À différentes époques, on a avancé les propositions suivantes pour les éléments à inclure dans le Groupe 3 : (a) Sc, Y, La, Ac ; (b) Sc, Y, Lu, Lr. Comme les rayons ioniques ont une grande influence sur les propriétés chimiques des éléments métalliques, on peut penser à utiliser les rayons ioniques comme critères pour la disposition périodique des éléments. Quelle séquence faut-il préférer selon ce critère ?

Éléments sous droits d'auteur

2 Les structures des solides simples

L'empilement des sphères

2.1 Mailles élémentaires et description de la structure cristalline
2.2 L'empilement compact des sphères
2.3 Trous dans les structures compactes

La structure des métaux

2.4 Polytypisme
2.5 Structures non compactes
2.6 Polymorphisme des métaux
2.7 Rayons atomiques des métaux
2.8 Alliages

Solides ioniques

2.9 Structures caractéristiques des solides ioniques
2.10 La rationalisation des structures
2.11 Énergétique de la liaison ionique
2.12 Conséquences des enthalpies réticulaires

Pour en savoir plus

Exercices

Problèmes

Ce chapitre étudie les positions adoptées par les atomes et les ions dans les solides simples et explore les raisons pour lesquelles telle disposition est préférée à telle autre. Nous commençons par le modèle le plus simple, où les atomes sont représentés par des sphères et où la structure des solides est le résultat d'un empilement dense de ces sphères. Cet agencement compact donne une description satisfaisante de nombreux métaux et constitue un bon point de départ pour l'étude des alliages et des solides ioniques. Nous voyons ensuite que les structures de nombreux solides peuvent être décrites par un petit nombre de types structuraux courants. Cette classification simplifie grandement la mémorisation des structures des solides. En outre, certains types structuraux sont plus probables lorsque les liaisons du solide ont un caractère partiellement covalent et certaines tendances des types structuraux sont corrélées aux positions dans le tableau périodique des atomes constituants. La dernière partie du chapitre décrit quelques-uns des paramètres utilisés pour rationaliser ces tendances structurales. Ces arguments systématisent aussi la discussion sur les stabilités thermiques et les solubilités des solides ioniques.

Le type de liaison chimique le plus élémentaire est la **liaison métallique**, dans laquelle les atomes d'un seul élément perdent un ou plusieurs électrons au profit d'une mer commune. La force de la liaison provient de l'attraction entre ces électrons et les cations résultants. Les propriétés familières des métaux viennent de la nature de la liaison : les métaux sont malléables et ductiles parce que les électrons peuvent s'adapter rapidement aux changements de position des cations, et ils sont brillants parce que les électrons peuvent réagir presque librement à une onde incidente de rayonnement électromagnétique et la réfléchir. Comme la liaison métallique dépend de la perte d'électrons au profit d'une mer commune, elle est caractéristique des éléments qui ont une faible énergie d'ionisation, ceux qui sont situés à gauche du tableau périodique, dans le bloc *d* et dans la partie du bloc *p* voisine du bloc *d*.

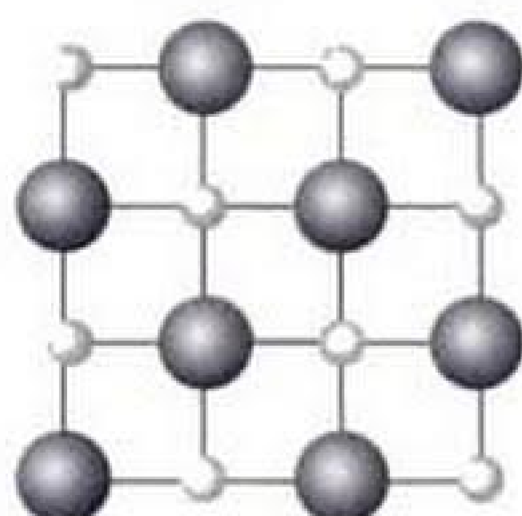
À peine plus complexe que la liaison métallique, la **liaison ionique**, dans laquelle des ions d'éléments différents sont maintenus ensemble dans des agencements rigides et symétriques, résulte aussi d'une perte d'électrons, et on la trouve typiquement dans les composés des métaux avec les éléments électronégatifs. Il y a cependant beaucoup d'exceptions : tous les composés des métaux ne sont pas ioniques et certains composés des non-métaux (comme le nitrate d'ammonium) sont ioniques.

Éléments sous droits d'auteur

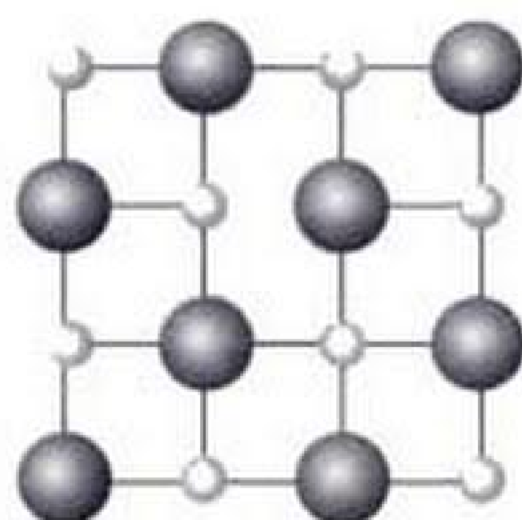
L'empilement des sphères

La caractéristique la plus significative des métaux et des composés ioniques est la disposition adoptée par les atomes et les ions pour construire un cristal, et nous nous concentrerons d'abord sur cet aspect. L'agencement des atomes et des ions en structures simples peut souvent être représenté par l'agencement de sphères dures. Les sphères utilisées pour représenter les solides métalliques représentent des atomes neutres parce que chaque cation est toujours entouré par tous les électrons correspondants. Les sphères utilisées pour représenter les solides ioniques représentent des cations et des anions parce qu'il y a eu réellement un transfert d'électrons d'un type d'atome à l'autre.

2.1 Mailles élémentaires et description de la structure cristalline



(a)



(b)

2.1 Un solide bidimensionnel et deux possibilités de choix de maille élémentaire. Le cristal entier est reproduit par des translations de l'une quelconque des mailles élémentaires, mais on préfère généralement (a) parce qu'elle contient la symétrie maximum de la structure, ce qui n'est pas le cas de (b).

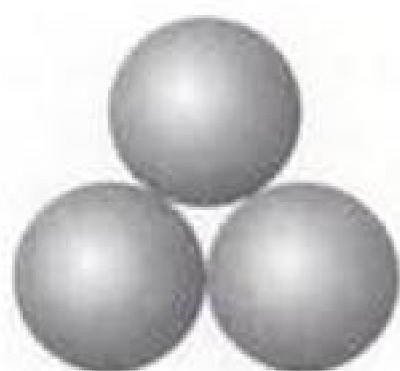
On peut considérer un cristal d'un corps simple ou composé comme constitué d'**unités asymétriques** répétitives, qui peuvent être des atomes, des molécules ou des ions. Le **réseau spatial** est la figure formée par les points qui représentent les emplacements de ces éléments structuraux. De façon plus formelle, le réseau spatial est un agencement infini tridimensionnel de points, chacun d'eux étant entouré de façon identique par les points voisins, et qui définit la structure de base du cristal. La **structure cristalline** elle-même est obtenue en associant une unité asymétrique identique à chaque point du réseau. La **maille élémentaire** du cristal est une région imaginaire à faces parallèles à partir de laquelle on peut construire le cristal entier par des translations pures (figure 2.1)[1]. Il y a beaucoup de possibilités pour choisir une maille élémentaire, comme le montre l'exemple à deux dimensions de l'illustration, mais il est en général préférable de choisir la plus petite maille ayant la symétrie la plus élevée. Ainsi, la maille élémentaire de la figure 2a est préférée à celle de la figure 2b. Une **maille élémentaire primitive** a un point du réseau à chaque sommet et nulle part ailleurs.

Plusieurs solides métalliques et ioniques peuvent être considérés comme constitués d'entités, comme des atomes ou des ions, qu'on peut représenter par des sphères dures. S'il n'y a pas de liaisons covalentes directionnelles, des sphères électriquement neutres sont libres de s'entasser de façon aussi compacte que le permet la géométrie, et elles adoptent alors une **structure compacte** dans laquelle il y a le moins possible d'espace perdu. Dans les structures compactes d'atomes identiques, chaque sphère a 12 voisins, le nombre le plus grand que permet la géométrie, et les sphères occupent 74 % de l'espace disponible. Lorsqu'il y a beaucoup de liaisons directionnelles, les structures résultantes ne sont plus compactes et la **coordinence** d'un atome est inférieure à 12. Les attractions et les répulsions entre les sphères chargées utilisées pour représenter les ions ont aussi une profonde influence sur l'empilement, mais nous verrons néanmoins que les structures compactes sont un bon point de départ pour étudier ces solides aussi.

Les mailles élémentaires sont des subdivisions du cristal qui, empilées sans rotation ni réflexion, reproduisent le cristal. La structure des solides peut être décrite en termes d'empilement de sphères dures représentant les atomes ou les ions. Dans une structure compacte, il y a le moins de perte de place possible.

2.2 L'empilement compact des sphères

Nous pouvons représenter la formation de structures compactes de sphères identiques en plaçant l'une sur l'autre deux couches bidimensionnelles compactes. On démarre la première couche en plaçant une sphère dans le creux entre deux sphères en contact, ce qui donne un triangle (**1**). On forme la couche en continuant à placer des sphères dans les creux de celles qui sont déjà en place. Une couche compacte complète est constituée de



1 Empilement compact

[1] Les structures tridimensionnelles sont souvent difficiles à visualiser sur une page à deux dimensions, mais les modèles cristallins aident à clarifier leurs agencements. L'animation clarifie aussi les structures tridimensionnelles. Une excellente source de structures animées est le CD-ROM Solid State Resources, JCE : Software, University of Wisconsin, Department of Chemistry, 1101 University Ave., Madison, WI 53706-1396.

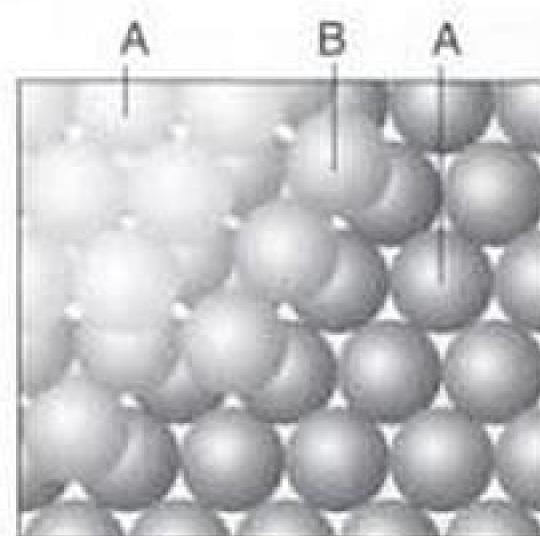
Éléments sous droits d'auteur

sphères en contact, chaque sphère ayant six voisins immédiats dans le plan (figure 2.2). Cet agencement est représenté par les sphères sombres de l'illustration.

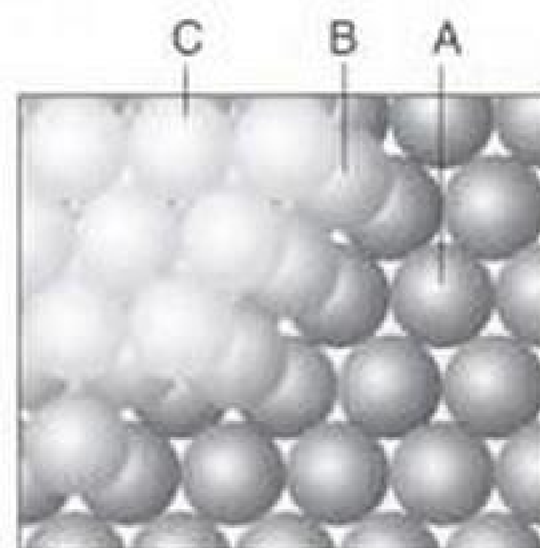
On forme la deuxième couche (gris moyen) en plaçant des sphères dans les creux de la première couche. La troisième couche (gris clair) peut être placée de deux façons différentes et donner naissance à l'un de deux **polytypes**, c'est-à-dire à des structures qui sont identiques dans deux dimensions (ici, dans les plans), mais différentes dans la troisième. La coordinence est 12 pour les deux polytypes[2].

Dans l'un des polytypes, les sphères de la troisième couche se placent exactement au-dessus de celles de la première couche. Cet agencement **ABAB...** de couches, où **A** indique des couches dont les sphères sont exactement superposées, tout comme **B**, donne une structure dont la maille élémentaire est hexagonale et qui est dite **hexagonale compacte** (hc, figure 2.3a). Dans le deuxième polytype, les sphères de la troisième couche sont placées au-dessus des *trous* de la première couche. La deuxième couche recouvre la moitié des trous de la première couche et les sphères de la troisième couche se placent au-dessus des trous restants. Cette disposition donne un agencement **ABCABC...**, où on note **C** des couches dont les sphères sont placées exactement les unes au-dessus des autres, mais pas au-dessus des sphères des couches **A** ni des couches **B**. Cette disposition correspond à une structure ayant une maille élémentaire cubique (figure 2.3b). On l'appelle structure **cubique compacte** ou, plus spécifiquement, **cubique à faces centrées** (cfc ; l'origine de ce nom s'expliquera plus tard).

L'empilement compact de sphères identiques conduit à divers polytypes, dont la structure hexagonale compacte et la structure cubique compacte sont les plus courants.

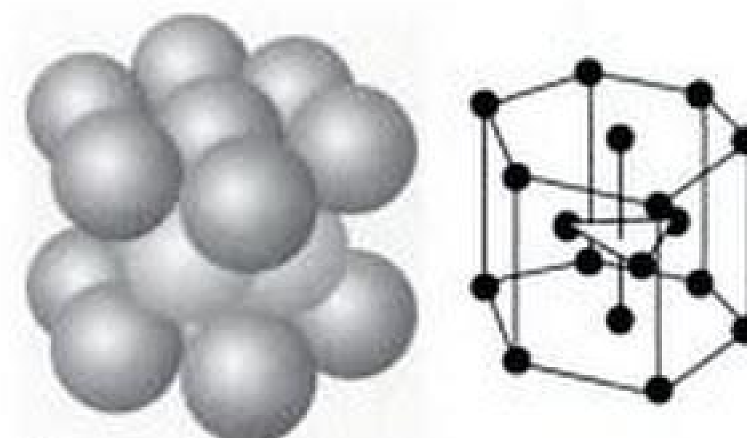


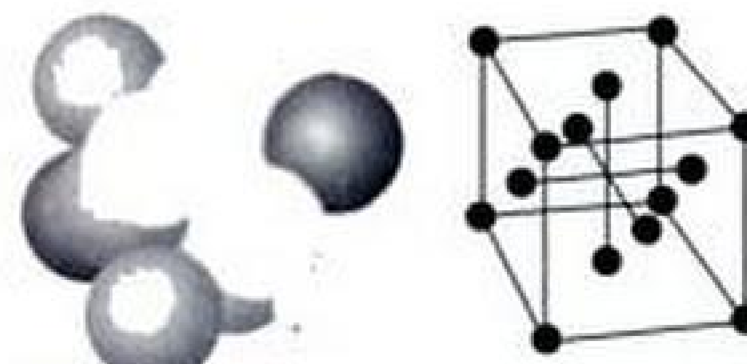
(a)



(b)

2.2 La formation de deux polytypes compacts. (a) La troisième couche reproduit la première, ce qui donne une structure ABA. (b) La troisième couche se trouve au-dessus des vides de la première couche, ce qui donne une structure ABC. Les différents ombrages identifient les différentes couches de sphères identiques.


(a)


(b)

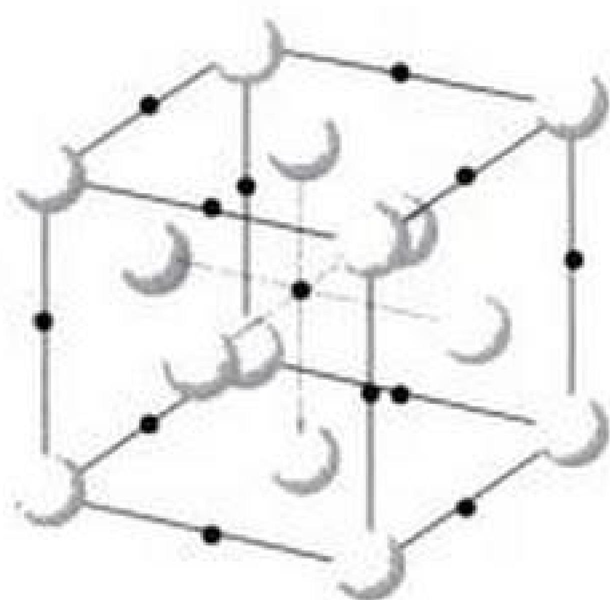
2.3 (a) La maille hexagonale (hc) du solide compact ABAB... et (b) la maille cubique (cfc) du polytype ABCABC... Les teintes des sphères correspondent aux couches de la figure 2.2

2.3 Trous dans les structures compactes

La caractéristique de la structure compacte, modélisée par un ensemble de sphères dures, qui nous permet d'étendre le concept pour décrire des structures plus compliquées que les

[2] Nous verrons plus loin que de nombreux polytypes différents peuvent se former ; ceux qui sont décrits ici sont deux cas particuliers très importants.

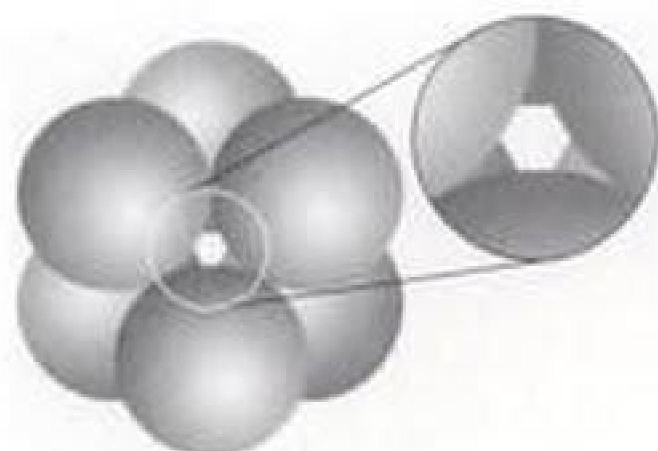
Éléments sous droits d'auteur



2.4 Les emplacements des trous octaédriques d'une structure cfc. Les trous tirent leur nom des positions relatives des points du réseau autour d'eux.

métaux élémentaires est l'existence de deux types de **trous**, ou espaces vides. L'espace vide d'une structure compacte représente 26 % du volume total de l'échantillon[3]. On obtient cette figure en considérant une maille élémentaire cubique compacte constituée de sphères de rayon r. Le côté de cette maille étant $8^{1/2}r$, son volume est $8^{3/2}r^3$. Il y a l'équivalent de quatre sphères complètes à l'intérieur de la maille élémentaire, et le volume qu'elles occupent est $4(\frac{4}{3}\pi r^3)$. La fraction occupée est donc $\mathbf{16\pi/8^{3/2}\times 3}$, soit **0,740**. Le type et la répartition des trous sont importants parce que de nombreuses structures, dont celles de certains alliages et celles de nombreux composés ioniques, peuvent être considérées comme constituées d'une structure compacte dilatée dans laquelle d'autres atomes ou ions occupent une partie ou l'ensemble des trous.

Un **trou octaédrique** se trouve entre deux triangles plans opposés de sphères dans des couches voisines (**2**). Si une structure compacte comporte N atomes, elle comporte N trous octaédriques. La figure 2.4 montre la répartition de ces trous dans une structure cfc. Cette illustration montre aussi que le trou possède une symétrie octaédrique dans la mesure où il est entouré par six sphères immédiatement voisines dont les centres forment un octaèdre. Si le rayon de chaque sphère dure est r, nous montrons dans l'exemple ci-dessous que chaque trou octaédrique peut loger une autre sphère dure de rayon inférieur à **0,414 *r***.



2 Trou octaédrique

Exemple 2.1 Calcul de la taille d'un trou octaédrique

Calculez le rayon maximum d'une sphère qui puisse se loger dans un trou octaédrique d'un solide compact constitué de sphères de rayon r.

Réponse La structure d'un trou, dont on a enlevé la sphère supérireure, est représentée en (**3**). Si le rayon de la sphère est r et celui du trou est r_t, on a, selon le théorème de Pythagore

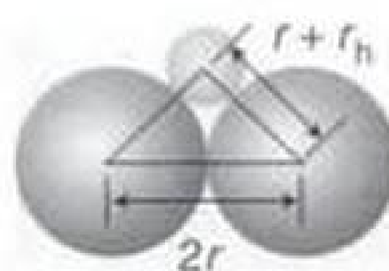
$$(r + r_t)^2 + (r + r_t)^2 = (2r)^2$$

et par conséquent

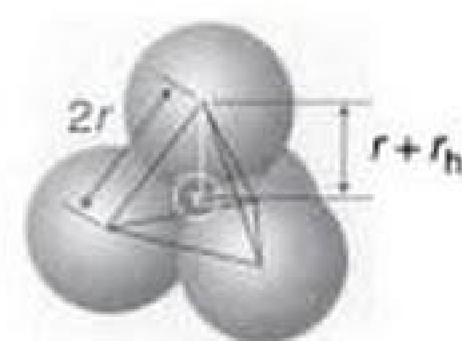
$$(r + r_t)^2 = 2r^2 \qquad \text{ou} \qquad r + r_t = 2^{1/2}r$$

c'est-à-dire

$$r_t = (2^{1/2} - 1)r = 0{,}414r$$



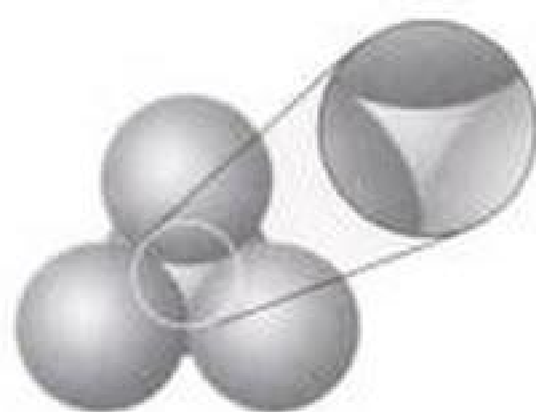
3



4

Autotest 2.1 Montrez que le rayon maximum d'une sphère capable se loger dans un trou tétraédrique (voir ci-dessous) est $r_t = [(3/2)^{1/2} - 1]r$; fondez votre calcul sur (**4**).

Un **trou tétraédrique T (5)** est formé par un triangle plan de sphères en contact surmonté d'une sphère unique posée dans le creux qu'elles forment. Il y a deux espèces de trous tétraédriques dans tout empilement compact. Dans l'un, le sommet du tétraèdre est dirigé vers le haut (T), dans l'autre il est dirigé vers le bas (T'). Il y a N trous tétraédriques de chaque espèce, donc $2N$ trous tétraédriques en tout. Dans une structure compacte de sphères de rayon r, un trou tétraédrique peut loger une autre sphère dure de rayon au plus égale à **0,225*r*** (voir l'autotest 2.1). La figure 2.5 montre l'emplacement des trous



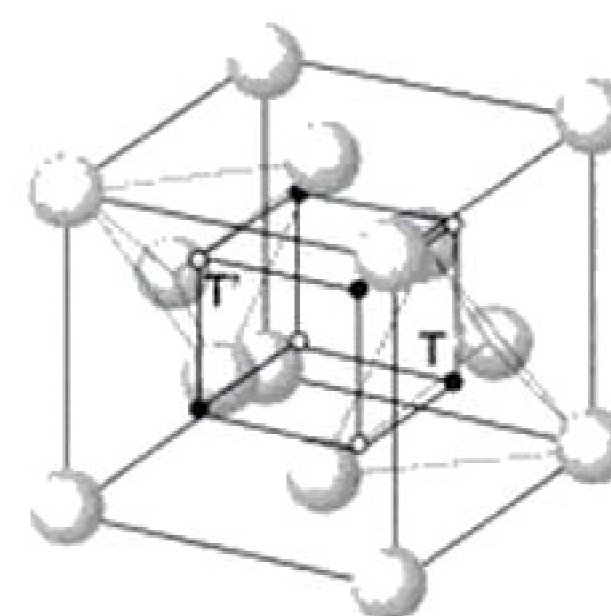
5 Trou tétraédrique

[3] L'espace représenté par les trous n'est pas vide dans le solide réel parce que la densité électronique ne s'arrête pas aussi abruptement que le suggère le modèle des sphères dures.

Éléments sous droits d'auteur

tétraédriques dans un réseau cfc ; on peut voir sur l'illustration que chaque trou a quatre sphères immédiatement voisines disposées aux sommets d'un tétraèdre. On peut placer des sphères plus grosses dans les trous si la structure compacte initiale est dilatée.

Les structures de nombreux solides peuvent être étudiées comme des structures à peu près compactes dont les trous tétraédriques ou octaédriques sont occupés par d'autres atomes. Un trou octaédrique peut loger une sphère de rayon 0,414r et chaque espèce de trou tétraédrique peut loger une sphère de rayon 0,225r.



2.5 Les emplacements des trous tétraédriques d'une structure cfc. Il y a deux types de trous correspondant à des tétraèdres dans des positions différentes.

Les structures des métaux

Les études de diffraction des rayons X (Boîte 2.1) révèlent que de nombreux corps simples métalliques ont des structures compactes, ce qui indique que leurs atomes n'ont qu'une faible tendance à la covalence (tableau 2.1). Une conséquence de cet empilement compact est que les métaux ont souvent des densités élevées, parce qu'une masse importante est rassemblée dans un petit volume. En fait les éléments lourds du bloc *d*, près de l'iridium et de l'osmium, comprennent les solides les plus denses dans les conditions normales de température et de pression. Une caractéristique de presque tous les métaux hc est que leur structure compacte est déformée par rapport à l'empilement des sphères dures : dans la plupart des cas, l'espace entre les couches est légèrement inférieur à ce qu'on attend.

Tableau 2.1 Structures cristallines de certains corps simples métalliques à 25°C sous 1 bar.

Structure cristalline	Éléments
Hexagonale compacte (hc)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Cubique compacte (cfc)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Cubique centrée (cc)	Ba, Cr, Fe, W, métaux alcalins
Cubique primitive	Po

2.4 Polytypisme

Le polytype compact courant — hc ou cfc — adopté par un métal dépend des détails de la structure électronique de l'élément, de l'importance de l'interaction entre les voisins de deuxième rang et les effets résiduels d'un certain caractère directionnel de leurs liaisons. En réalité, une structure compacte n'est pas forcément l'un des deux polytypes courants **ABAB...** ou **ABCABC...** Une gamme infinie de polytypes peuvent en fait se présenter, car des couches compactes peuvent s'empiler de façon plus complexe.

Le cobalt est l'exemple d'un polytypisme plus complexe. Au-dessus de **500°C**, le cobalt est cfc, mais il subit une transition au refroidissement. La structure qui en résulte est un ensemble empilé de façon aléatoire **[ABACBABABC...]** de couches compactes. Dans certains échantillons de cobalt (et aussi de SiC), le polytypisme n'est pas aléatoire, dans la mesure où la séquence des plans se répète après plusieurs centaines de couches. Il est difficile d'expliquer ce comportement en termes de forces de valence. La répétition à longue distance peut être la conséquence d'une croissance en spirale du cristal qui exige plusieurs centaines de tours avant de répéter le schéma d'empilement.

On observe parfois un polytypisme complexe pour des structures compactes.

2.5 Structures non compactes

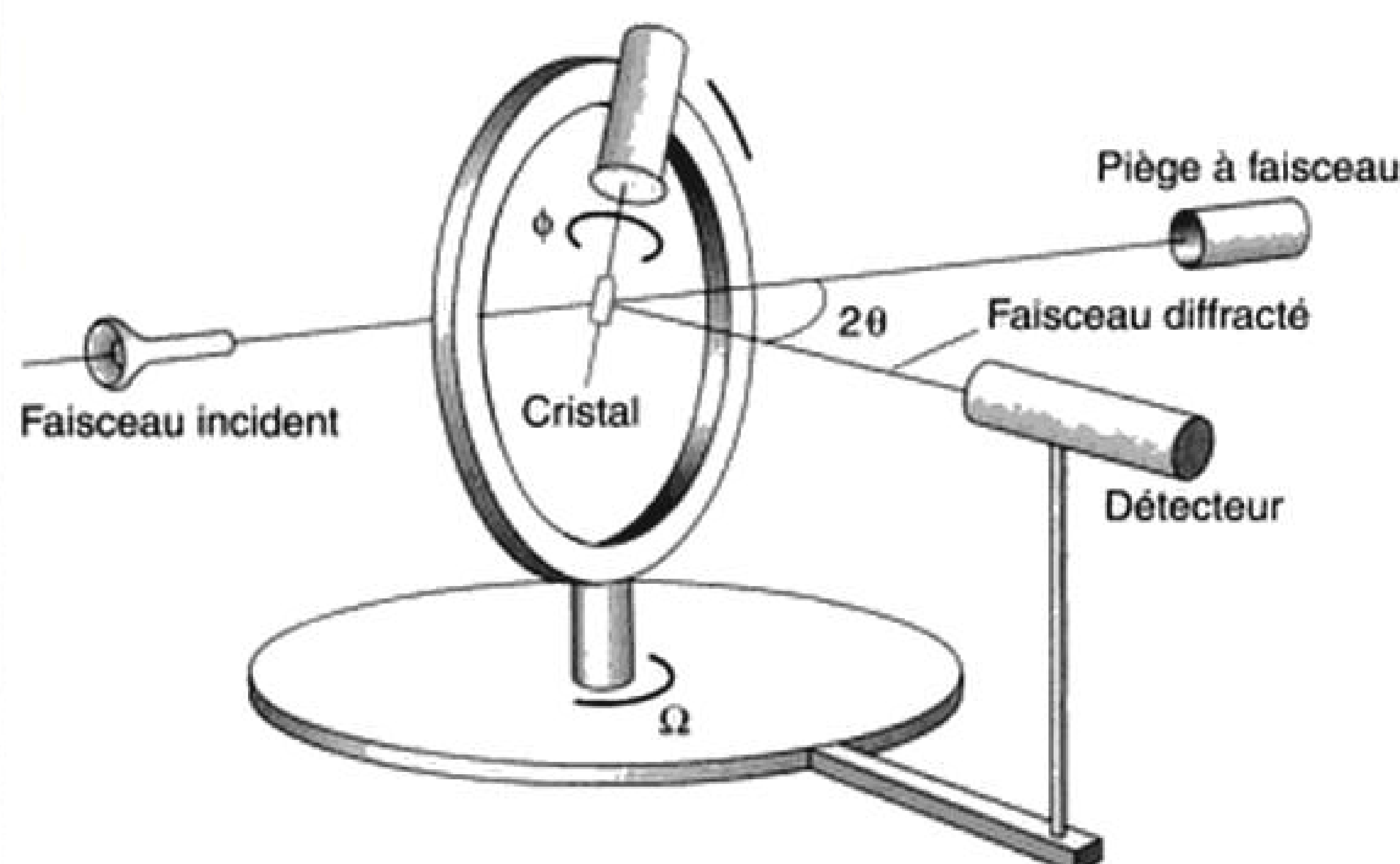
Tous les métaux ne sont pas compacts et d'autres schémas d'empilement utilisent l'espace presque aussi efficacement. Même les métaux compacts peuvent subir une transition de phase vers une structure moins compacte lorsqu'ils sont chauffés et que leurs atomes subissent des vibrations de grande amplitude.

Éléments sous droits d'auteur

Boîte 2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée et la moins ambiguë pour déterminer de façon précise la position des atomes dans les molécules et les solides. Les déterminations de structure par les rayons X jouent un rôle plus prééminent en chimie inorganique qu'en chimie organique parce que les molécules et les solides inorganiques ont une plus grande diversité structurale. Ainsi, les déductions à partir des données spectroscopiques suffisent fréquemment pour les molécules organiques, mais la spectroscopie est moins efficace pour caractériser de façon non ambiguë de nouveaux composés inorganiques. De plus, les modes de liaison des molécules inorganiques sont plus variés que ceux des molécules organiques, et les chimistes inorganiciens sont plus dépendants des informations sur les longueurs de liaison et les angles de liaison pour en déduire la nature des liaisons.

Un diffractomètre typique (figure B2.1) est constitué d'une source de rayons X de longueur d'onde déterminée, d'un montage permettant d'étudier un monocristal du composé, et d'un détecteur de rayons X. Les positions du détecteur et du cristal, qui mesure habituellement environ 0,2 mm de côté, sont contrôlées



B2.1 Diagramme schématique d'un diffractomètres à rayons X.

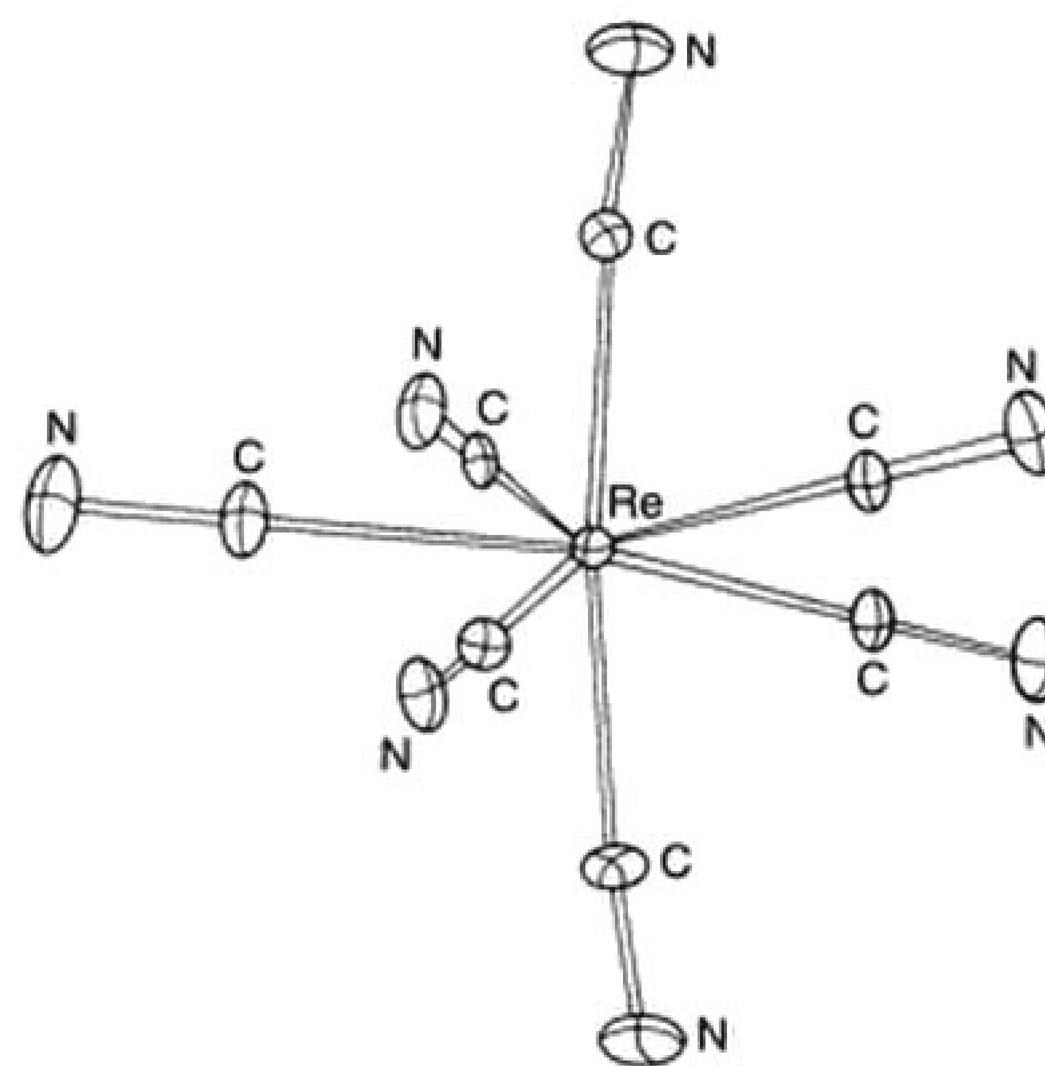
par un ordinateur. Pour certaines orientations du cristal par rapport au faisceau de rayons X, le cristal diffracte les rayons X à un angle déterminé et on mesure l'intensité en plaçant le détecteur dans la direction de ce faisceau diffracté. Sous contrôle informatique, le détecteur se déplace à travers toutes les réflexions en mesurant et en enregistrant leurs intensités. Il est courant de collecter les intensités et les positions de plus de 1000 réflexions et d'obtenir plus de dix réflexions observées pour chaque paramètre structural à déterminer (les sites des atomes et le domaine des positions associées à leur agitation thermique). On choisit une structure de travail, ou au moyen d'un logiciel de « méthodes directes », ou grâce aux indications des données de diffraction associées à la connaissance des agencements physiquement raisonnables des atomes. Ce modèle de structure est affiné par des déplacements systématiques des positions des atomes jusqu'à ce qu'on obtienne une concordance satisfaisante entre les intensités observées et les intensités calculées.

Les structures obtenues ainsi sont souvent représentées comme sur la figure B2.2. Ce type de dessin généré par ordinateur est appelé **diagramme ORTEP** (acronyme de Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program). Un diagramme ORTEP représente les longueurs et les angles de liaison dans le solide. En outre, les atomes sont représentés par des ellipsoïdes qui indiquent la direction et l'amplitude de leur agitation thermique. Comme la force nécessaire pour déformer un angle de liaison est inférieure à celle qu'il faut appliquer pour allonger une liaison, le grand axe des ellipsoïdes est en général perpendiculaire aux liaisons, comme le montrent clairement les atomes N des ligands CN^- de l'illustration.

Pour en savoir plus

G.H. Stout et L.H. Jensen, *X-ray structure determination : a practical guide.* Wiley, New York (1989).

A. Domenico et I. Hargitai (ed.), *Accurate molecular structures : their determination and importance.* Oxford University Press (1992).



B2.2 Diagramme ORTEP de $[Re(CN)_7]^{4-}$ dans $K_4[Re(CN)_7]\cdot 2H_2O$.

Éléments sous droits d'auteur

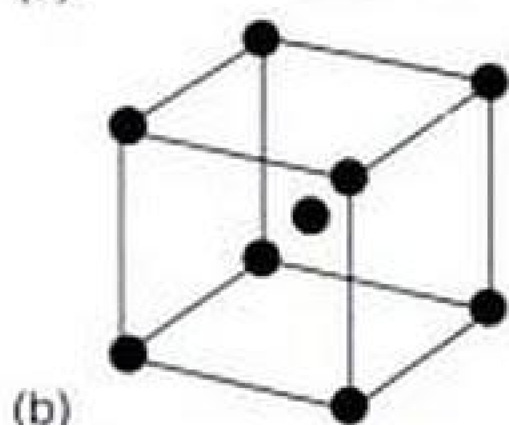
Une structure courante est la structure **cubique centrée** (cc) dans laquelle une sphère est placée au centre d'un cube ayant une sphère à chaque sommet (figure 2.6). Les métaux qui possèdent cette structure ont une coordinence 8. Bien que la structure cc soit moins compacte que les structures cfc et hc (dont la coordinence est 12), la différence n'est pas très grande parce que l'atome central a six voisins de second rang à une distance supérieure de 15 % seulement. Cet agencement n'a que 32 % d'espace vide contre 26 % pour les structures compactes.

La structure métallique la moins courante est la structure **cubique primitive** (figure 2.7), dans laquelle les sphères sont placées aux sommets d'un cube. La coordinence de cette structure n'est que de 6. Le seul exemple de cette structure parmi les corps simples dans les conditions normales est une forme du polonium (Po- α). toutefois, le mercure solide a une structure très voisine, obtenue en étirant le long d'une de ses diagonales le cube de l'agencement cubique simple. Bien que le bismuth ait une structure en couches, celle-ci devient cubique primitive sous pression et cc aux pressions élevées.

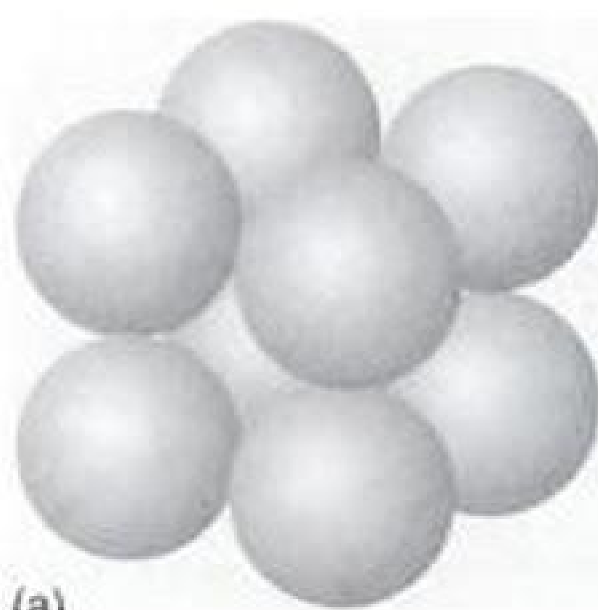
Les structures des métaux qui sont plus complexes que celles que nous venons de décrire peuvent parfois être considérées comme des versions légèrement déformées de ces structures simples. Le zinc et le cadmium, par exemple, ont presque des structures hc, mais les plans compacts d'atomes sont séparés par une distance un peu plus grande que dans hc pur. Cette différence suggère une liaison plus forte des atomes des plans : la liaison rapproche ces atomes et éloigne ainsi les atomes des couches voisines.

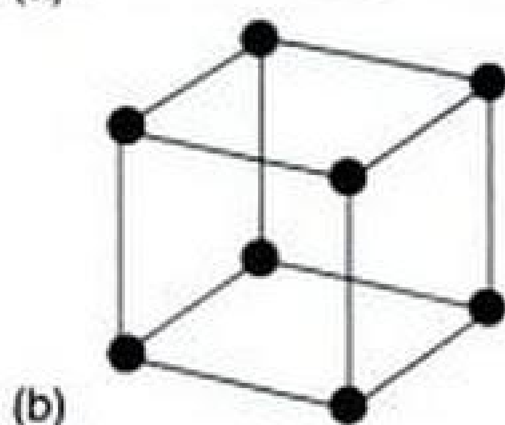
La structure cubique centrée est une structure non compacte courante ; la structure cubique primitive est observée occasionnellement. Les structures des métaux qui sont plus complexes que celles que nous venons de décrire peuvent parfois être considérées comme des versions légèrement déformées de ces structures simples.


(a)


(b)

2.6 (a) Une maille élémentaire cubique centrée (cc) et (b) sa représentation par un réseau de points.


(a)

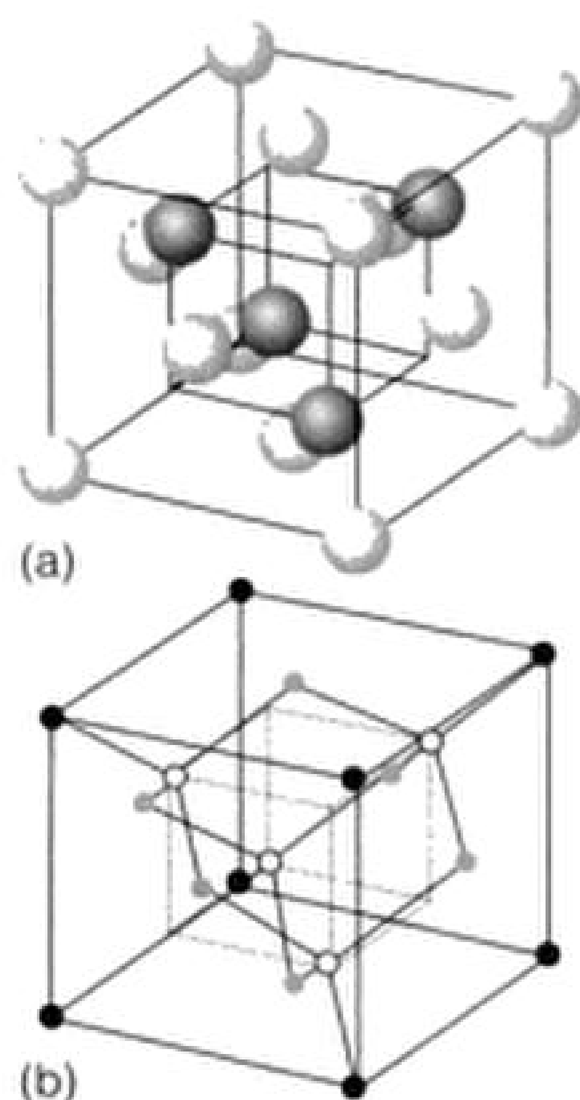

(b)

2.7 (a) Une maille élémentaire cubique primitive et (b) sa représentation par un réseau de points.

2.6 Polymorphisme des métaux

Le caractère peu directionnel des liaisons formées par les atomes métalliques expliquent leur **polymorphisme** fréquent, c'est-à-dire leur aptitude à adopter des formes cristallines différentes dans des conditions différentes de température et de pression. Le fer, par exemple, présente plusieurs transitions de phase solide-solide lorsqu'on le chauffe et que ses atomes aodptent de nouveaux types d'empilement. On vérifie souvent, mais pas universellement, que les phases les plus compactes sont favorisées thermodynamiquement à basse température et les phases les moins compactes à température élevée.

Éléments sous droits d'auteur



2.8 La structure de l'étain α. Remarquez sa relation avec la maille élémentaire cfc de la figure 2.5, avec un atome Sn supplémentaire dans la moitié des trous tétraédriques. Cette structure est aussi celle du diamant, du silicium et du germanium.

Les formes allotropiques des métaux sont en général (mais pas systématiquement) notées α, β, γ... lorsque la température augmente. Certains métaux reviennent à des formes de basse température aux températures élevées. Le fer, par exemple, est polymorphe : il est sous forme de Fe- α, cc, jusqu'à **906°C**, puis de Fe- γ, cfc, jusqu'à **1401°C**, et à nouveau sous forme de Fe- α jusqu'au point de fusion à **1530°C**. Le Fe- β, hc, se forme aux pressions élevées.Une substance adopte en général un agencement plus dense aux pressions élevées parce que l'enthalpie libre d'une phase de faible volume molaire (haute densité) augmente plus lentement avec la pression qu'une phase de grand volume molaire[4]. Par conséquent, aux pressions suffisamment élevées, l'enthalpie libre de la phase la plus dense est inférieure à celle de la phase la moins dense et la transition vers la phase dense devient spontanée.

La forme allotropique à température ambiante de l'étain est l'étain blanc (Sn- β) : elle subit une transition en étain gris (Sn- α) au-dessous de **14,2°C**, mais la transformation ne se produit à une vitesse appréciable qu'après une exposition prolongée à une température beaucoup plus basse. L'étain gris a la structure du diamant (figure 2.8). La structure de l'étain blanc est peu courante dans la mesure où, bien que les quatre voisins immédiats de chaque atome en soient plus éloignés que dans l'étain gris, comme on s'y attend pour la forme de haute température, l'étain blanc est la forme allotropique de loin la plus dense (**7,31 g.cm^{-3}**, contre **5,75 g.cm^{-3}** pour l'étain gris). On explique cela par le fait que dans l'étain blanc, les voisins de second rang sont plus proches que dans l'étain gris, si bien que le solide est globalement plus compact. Un autre point intéressant, qui montre que la structure cristalline peut influencer les propriétés chimiques à travers la cinétique, est le fait que, lors de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, l'étain blanc donne le chlorure d'étain(II) et l'étain gris le chlorure d'étain(IV).

La structure cubique centrée est courante à haute température pour les métaux qui sont compacts aux basses températures parce que la plus grande amplitude des vibrations atomiques dans le solide chaud exige une structure moins compacte. Pour de nombreux métaux (parmi lesquels le calcium, le titane et le manganèse) la température de transition est supérieure à la température ambiante. Pour d'autres (parmi lesquels le lithium et le sodium), elle est inférieure. On trouve aussi expérimentalement que la structure cc est favorisée par un petit nombre d'électrons de valence par orbitale. Cette observation suggère qu'une mer dense d'électrons est nécessaire pour attirer les cations les uns vers les autres en un agencement compact, et que les métaux alcalins ne possèdent pas suffisamment d'électrons de valence pour réaliser cet agencement compact.

Le polymorphisme est une conséquence courante du caractère peu directionnel de la liaison métallique. La structure cc est courante à haute température pour les métaux qui sont compacts à basse température parce que la plus grande amplitude des vibrations atomiques dans le solide chaud exige une structure moins compacte.

2.7 Rayons atomiques des métaux

Dans le paragraphe 1.8, on a donné une définition informelle du rayon atomique d'un élément métallique comme étant la moitié de la distance entre les centres d'atomes voisins dans le solide. Cependant, on s'aperçoit que cette distance augmente généralement avec la coordinence du réseau. Par exemple, le même atome dans des réseaux de coordinences différentes peut apparaître avec des rayons différents, et pour un élément donné, un atome ayant une coordinence 12 apparaît plus gros qu'un atome de coordinence 8. Dans une étude très complète des distances internucléaires dans des formes allotropiques très diverses, V. Goldschmidt a montré que les rapports des rayons moyens étaient ceux du tableau 2.2.

Tableau 2.2 Variation du rayon avec la coordinence.

Coordinence	Rayon relatif
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

Il est souhaitable de mettre tous les éléments sur un pied d'égalité pour comparer les tendances de leurs caractéristiques — c'est-à-dire pour comparer les propriétés *intrinsèques* de leurs atomes plutôt que les propriétés qui résultent de leur environnement. Par conséquent, il est courant d'ajuster la distance internucléaire empirique à la valeur qu'on prévoirait si l'élément était dans un empilement compact (avec une coordinence 12).

[4] Cette différence vient de la relation thermodynamique $dG_m = V_m dp$, qui montre que l'enthalpie libre molaire G_m est plus sensible à la pression si le volume molaire V_m est grand.

Éléments sous droits d'auteur

Ainsi, le rayon atomique empirique de Na est **1,85 Å**, mais c'est pour une structure de coordinence **8**. Pour ajuster à la coordinence **12**, nous multiplions ce rayon par **1/0,97 = 1,03** et nous obtenons **1,91 Å** pour le rayon qu'aurait l'atome Na s'il était dans une structure compacte.

Les rayons de Goldschmidt des éléments sont en fait ceux qui se trouvent sous la mention « rayons métalliques » dans le tableau 1.5 et que nous avons utilisés lors de la discussion sur la périodicité du rayon atomique (paragraphe 1.8). Les caractéristiques essentielles de cette discussion qu'il faut garder en mémoire sont :

- Les rayons atomiques augmentent en général du haut en bas d'un groupe.
- Les rayons atomiques diminuent en général de gauche à droite dans une période.

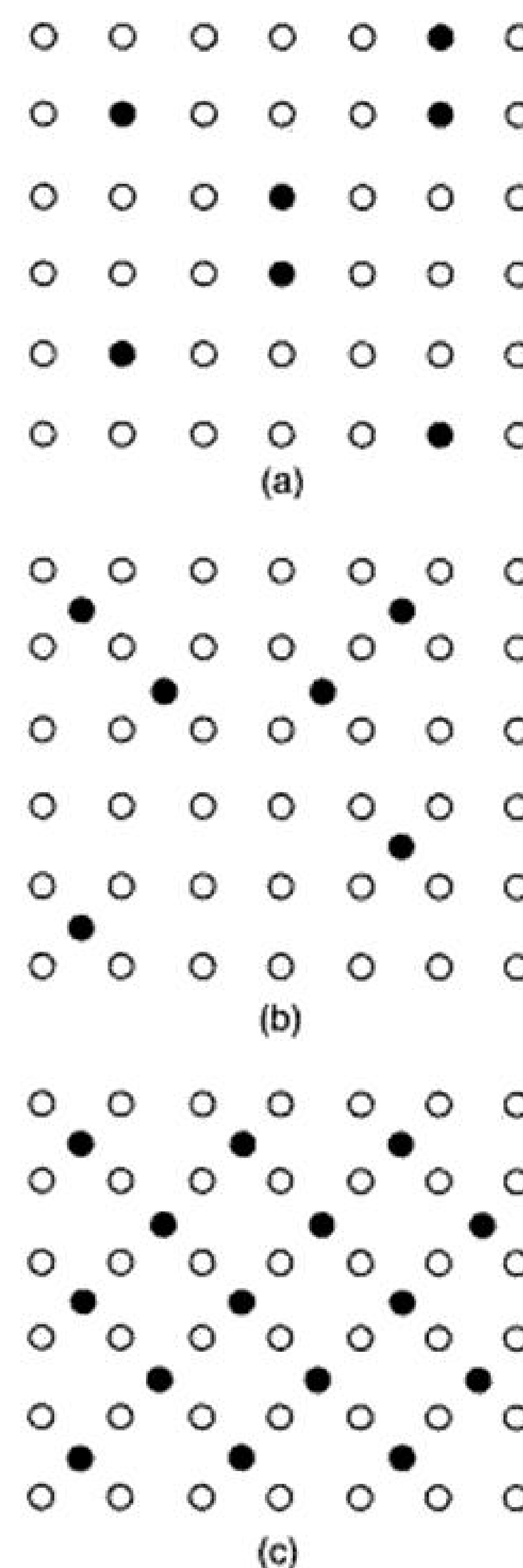
Comme on l'a remarqué dans le paragraphe 1.8, les rayons atomiques révèlent la présence de la contraction lanthanide dans la Période 6, les rayons des éléments qui suivent les lanthanides étant plus petits qu'une extrapolation simple de ceux des périodes précédentes ne le laisserait prévoir. Comme on l'a indiqué, on peut attribuer cette contraction au faible effet de blindage des électrons *f*. Une contraction semblable se produit à travers chaque rangée du bloc *d*.

La correction de Goldschmidt convertit les rayons atomiques à la valeur qu'ils auraient dans une structure compacte. En général, les rayons atomiques augmentent du haut en bas d'un groupe et diminuent de gauche à droite dans une période.

2.8 Alliages

Un **alliage** est un mélange de métaux préparé en mélangeant les métaux fondus et en refroidissant ensuite le tout. Les alliages peuvent être des solutions solides homogènes, dans lesquelles les atomes d'un métal sont répartis au hasard parmi les atomes de l'autre métal, ou des composés de composition et de structure interne définies.

Les solutions solides sont parfois classées en solutions substitutives ou interstitielles. Une **solution solide substitutive** est une solution solide où des atomes du soluté métallique occupent certains emplacements des atomes du solvant métallique (figure 2.9a). Une **solution solide interstitielle** est une solution solide où les atomes du soluté occupent les interstices (les trous) entre les atomes du solvant (figure 2.9b). Toutefois, cette distinction n'est pas fondamentale, parce que les atomes interstitiels sont souvent disposés selon un agencement défini (figure 2.9c) et peuvent donc être considérés comme une version substitutive d'une autre structure. Il faut plutôt considérer que la solution solide est une nouvelle structure et que son rapport avec la structure hôte n'est qu'une coïncidence. Quelques exemples classiques d'alliage sont le laiton (plus de **40 %** de zinc dans du cuivre), le bronze (un métal autre que le zinc ou le nickel dans du cuivre ; le bronze de moulage, par exemple contient **10 %** d'étain et **5 %** de plomb), et l'acier inoxydable (plus de **12 %** de chrome dans du fer).



2.9 Alliages (a) substitutif et (b) interstitiel. (c) Dans certains cas, un alliage interstitiel peut être considéré comme un alliage substitutif dérivant d'un autre réseau.

(a) Solutions solides substitutives

Il se forme en général des solutions solides substitutives si trois critères sont remplis :

1 Les rayons atomiques des éléments ne diffèrent pas de plus de **15 %**.

2 Les structures cristallines des deux métaux purs sont identiques, car cela indique que les forces directionnelles entre les deux espèces d'atomes sont compatibles entre elles.

3 Les caractères électropositifs des deux composants sont similaires, car sinon la formation d'un composé serait plus probable.

Ainsi, bien que le sodium et le potassium soient chimiquement semblables et aient des structures cc, le rayon atomique du sodium (**1,91 Å**) est plus petit de **19 %** que celui du potassium (**2,35 Å**), et les deux métaux ne forment pas de solution solide. D'autre part, le cuivre et le nickel ; deux voisins vers la fin du bloc *d*, ont des électropositivités similaires, des structures cristallines similaires (cfc) et des rayons atomiques similaires (Ni : **1,25 Å** ; Cu : **1,28 Å**, une différence de **2,3 %**), et ils forment une série continue de solutions solides, du nickel pur au cuivre pur. Le zinc, qui est l'autre voisin du cuivre dans la Période 4, a un rayon atomique semblable (**1,37 Å**, plus grand de **7 %**), mais il est hc, et non cc. Dans cet exemple, le zinc et le cuivre sont partiellement miscibles et ne forment des solutions solides que dans un petit domaine de concentrations.

Éléments sous droits d'auteur

Les solutions solides substitutives peuvent se former si les critères énoncés plus haut sont remplis.

(b) Solutions solides interstitielles de non-métaux

Les solutions solides interstitielles sont formées par des solutés non métalliques (comme le bore et le carbone) dont les atomes sont assez petits pour se loger dans les interstices de la structure du solvant. Les petits atomes se placent dans le solide hôte en préservant la structure cristalline du métal original ; il peut y avoir un rapport simple entre les atomes du métal et les atomes interstitiels (comme dans Fe_3C), où les petits atomes sont répartis au hasard dans les trous disponibles du métal. Dans le premier cas, il s'agit de composés ; dans le deuxième, de solutions solides.

Des considérations de taille peuvent servir à savoir si la formation d'une solution solide est probable. Ainsi, l'atome de soluté le plus gros qui peut se loger dans un solide compact sans déformer de façon appréciable sa structure est celui qui s'adapte exactement à un trou octaédrique dont le rayon, comme nous l'avons vu, est **0,414 *r*** (si la structure est modélisée par des sphères dures). Pour des raisons géométriques et sans reconstruction de la structure cristalline, pour loger — dans le modèle des sphères dures — des atomes H, B, C ou N, les rayons atomiques des atomes du métal hôte ne doivent pas être inférieurs respectivement à **0,90 Å**, **1,95 Å**, **1,88 Å** ou **1,80 Å**. L'observation selon laquelle les métaux de la Période 4 proches du nickel (qui ont des rayons atomiques voisins de **1,3 Å**) forment une série importante de solutions solides interstitielles avec le bore, le carbone et l'azote doit indiquer qu'une liaison particulière se forme entre l'hôte et l'atome interstitiel. Par conséquent, comme la prise en compte de l'électronégativité nous le laisse prévoir, ces subtances doivent être considérées plutôt comme des composés des non-métaux, et elles sont traitées comme tels dans la 2^e partie.

Les solutions solides interstitielles peuvent être formées par des solutés non métalliques ayant des atomes assez petits pour se loger dans les interstices de la structure mère.

(c) Composés intermétalliques

Contrairement aux solutions solides interstitielles des métaux et des non-métaux, où les considérations géométriques correspondent à l'intuition, il existe une catégorie de solutions solides de deux métaux qu'il vaut mieux considérer comme de réels composés malgré la similitude des électronégativités des métaux. Par exemple, lorsqu'on refroidit certains mélanges liquides de métaux, on obtient des phases de structures définies, souvent sans relation avec la structure mère. Ces phases sont appelées **composés intermétalliques**. Ils comprennent le bronze β (CuZn) et des composés de composition $MgZn_2$, Cu_3Au et Na_5Zn_{21}. Ces formules chimiques représentent les compositions *limites* aux frontières des diagrammes de phase et ne sont pas nécessairement applicables à un échantillon particulier du composé.

Un composé intermétallique est un composé de deux métaux.

Solides ioniques

On reconnaît souvent les solides ioniques comme le chlorure de sodium et le nitrate de potassium à leur nature cassante car, au lieu de former une mer d'électrons mobile et adaptable, les électrons rendus disponibles par la formation du cation sont captés pour former l'anion voisin. Ils ont aussi habituellement des points de fusion modérément élevés et un grand nombre sont solubles dans les solvants polaires, dans l'eau en particulier. Mais il y a des exceptions : le fluorure de calcium CaF_2, par exemple, est un solide ionique à haut point de fusion, mais il est insoluble dans l'eau. Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est ionique, mais il fond à 170°C (et il est traîtreusement instable). L'existence d'anomalies comme MgO et NH_4NO_3 montre la nécessité de disposer d'une définition plus fondamentale du « solide ionique ».

Une indication du caractère ionique d'un solide est fournie par la diffraction des rayons X, car la coordinence d'un réseau ionique est en général faible : cette faible valeur est cohérente avec les faibles densités des solides ioniques. Mais bien que la coordinence permette de distinguer la liaison métallique de la liaison ionique, elle ne permet pas de

Éléments sous droits d'auteur

distinguer la liaison ionique de la liaison covalente : les solides covalents ont également des coordinences faibles (le diamant, par exemple, a une coordinence 4) et nous avons donc besoin d'un critère plus fondamental.

Le classement d'un solide parmi les solides ioniques est fondé sur la comparaison de ses propriétés avec celles du **modèle ionique**, qui traite le solide comme un assemblage de sphères de charge opposée dont l'interaction est essentiellement due aux forces de Coulomb (et aux répulsions entre les couches complètes des ions en contact). Si les propriétés thermodynamiques calculées sur ce modèle sont en accord avec l'expérience, le solide peut être ionique. Mais il faut remarquer qu'il existe de nombreux exemples où l'accord avec le modèle ionique est une coïncidence, et l'accord numérique seul n'implique pas la liaison ionique.

Comme nous l'avons fait pour les métaux, nous commençons par la description de quelques structures ioniques courantes considérées comme des empilements de sphères dures, mais, dans ce cas, les sphères sont de tailles différentes et de charges opposées. Ensuite, nous verrons comment on peut rationaliser ces structures en termes d'énergie de formation du cristal. Les structures que nous décrirons ont été obtenues en utilisant la diffraction des rayons X et ont figuré parmi les premiers solides inorganiques étudiés de cette façon.

Le modèle ionique traite le solide comme un assemblage de sphères de charges opposées dont l'interaction est essentiellement coulombienne. Si les propriétés thermodynamiques du solide calculées sur ce modèle sont en accord avec l'expérience, le solide peut être ionique.

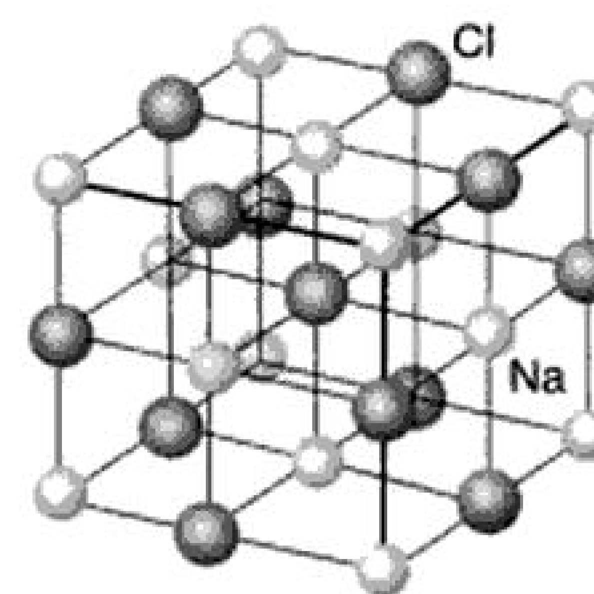
2.9 Structures caractéristiques des solides ioniques

Les structures ioniques décrites dans ce paragraphe sont les prototypes d'une vaste gamme de solides. Par exemple, bien que la structure du sel gemme tire son nom de la forme minérale de NaCl, elle est caractéristique de nombreux autres solides (tableau 2.3). Un grand nombre des structures que nous décrivons peuvent être considérées comme dérivant d'agencements dans lesquels les anions (quelquefois les cations) sont empilés selon le modèle cfc ou hc et les contre-ions (les ions de charge opposée) occupent les trous octaédriques ou tétraédriques du réseau. Tout au long de la discussion, il sera utile de se reporter aux figures 2.4 et 2.5 pour voir comment la structure décrite est reliée aux schémas des trous. La couche compacte doit généralement se dilater pour loger les contre-ions, mais cette dilatation n'est souvent qu'une perturbation mineure de l'agencement des anions. La structure compacte est donc un bon point de départ pour la discussion des structures ioniques.

Tableau 2.3 Composés ayant des structures cristallines particulières

Structure cristalline	Exemple*
Antifluorine	K_2O, K_2S, Li_2O, Na_2O, Na_2Se, Na_2S
Chlorure de césium	**CsCl**, CaS, TlSb, CsCN, CuZn
Fluorine	**CaF_2**, UO_2, $BaCl_2$, HgF_2, PbO_2
Arséniure de nickel	**NiAs**, NiS, FeS, PtSn, CoS
Pérovskite	**$CaTiO_3$**, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
Sel gemme	**NaCl**, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutile	**TiO_2**, MnO_2, SnO_2, WO_2, MgF_2, NiF_2
Sphalérite (blende)	**ZnS**, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Wurtzite	**ZnS**, ZnO, BeO, MnS, AgI†, AlN, SiC, NH_4F

*La substance en caractères gras est celle qui a donné son nom à la structure.
†On trouve aussi l'iodure d'argent avec la structure de la sphalérite, qui est métastable.



2.10 La structure de sel gemme. Remarquez sa relation avec la structure cfc de la figure 2.4 avec un anion dans chaque trou octaédrique. On peut aussi considérer que le réseau cfc est un réseau d'anions, auquel cas ce sont les cations qui occupent les trous octaédriques.

(a) La structure du sel gemme

La **structure du sel gemme** est fondée sur un agencement cfc d'anions volumineux où les cations occupent tous les trous octaédriques (figure 2.10). On peut aussi la considérer

Éléments sous droits d'auteur

comme une structure où les anions occupent tous les trous octaédriques d'un agencement cfc de cations. Le schéma montre que chaque ion est entouré d'un octaèdre de six contre-ions. La coordinence de chaque ion est donc 6, et on dit que la structure a une **coordinence (6,6)**. Selon cette notation, le premier chiffre de la parenthèse est la coordinence du cation, le second celle de l'anion.

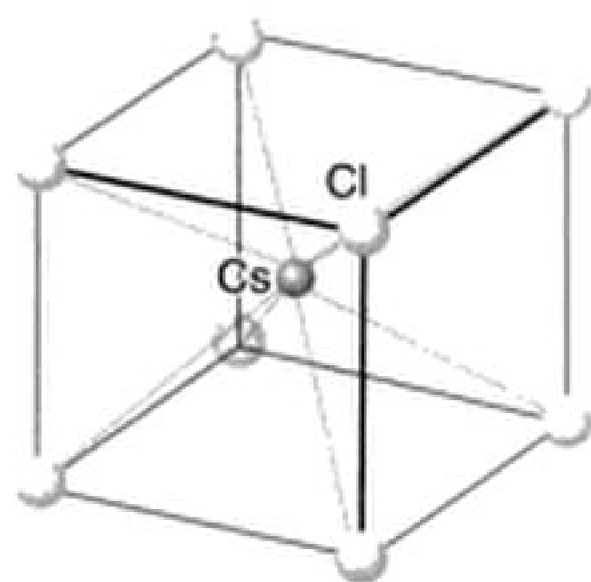
Pour visualiser l'environnement local d'un ion dans la structure du sel gemme, nous remarquons que les six voisins immédiats de l'ion central de la maille de la figure 2.10 se trouvent aux centres des faces de la maille et forment un octaèdre autour de l'ion central. Ces six voisins ont une charge opposée à elle de l'ion central. Les 12 voisins de second rang de l'ion central, les suivants dans l'ordre des distances, sont sur les centres des arêtes de la maille, et ils ont tous la même charge que l'ion central.

Lorsque nous indiquons le nombre d'ions de chaque espèce dans une maille, nous devons prendre en compte le fait que tous les ions qui ne se trouvent pas tout entiers dans la maille sont communs aux mailles voisines :

1 Un ion à l'intérieur de la maille appartient entièrement à la maille et compte pour 1.
2 Un ion sur une face est partagé par deux mailles et contribue pour $\frac{1}{2}$ à la maille en question.
3 Un ion sur une arête est partagé par quatre mailles et contribue pour $\frac{1}{4}$.
4 Un ion sur un sommet est partagé par les huit mailles qui ont ce sommet en commun et contribue donc pour $\frac{1}{8}$.

La maille élémentaire de la figure 2.10 contient l'équivalent de quatre ions Na^+ et de quatre ions Cl^-. Chaque maille élémentaire contient donc quatre formules-unités NaCl.

La structure de sel gemme est constituée d'un agencement cfc d'anions où les cations occupent tous les trous octaédriques (ou vice-versa).



2.11 La structure du chlorure de césium. Remarquez que les ions des sommets, qui sont partagés par huit mailles, sont entourés par huit voisins immédiats. Le cation occupe un trou cubique.

(b) La structure de chlorure de césium

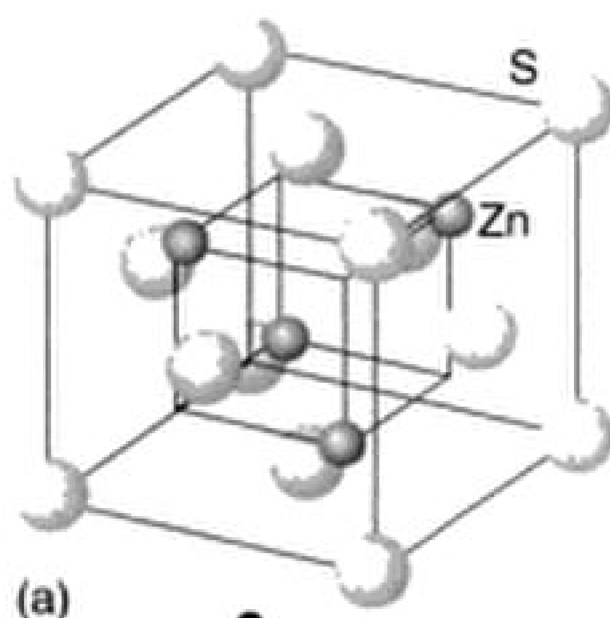
La **structure de chlorure de césium** (figure 2.11) est beaucoup moins courante que la structure de sel gemme ; c'est la structure de Cs Cl, CsBr et CsI, ainsi que d'autres composés formés d'ions de rayons similaires, comme NH_4Cl (voir le tableau 2.3).La structure de chlorure de césium est une structure cubique dont chaque sommet est occupé par un anion et dont un cation occupe le « trou cubique » au centre de la maille (ou vice-versa). La coordinence des deux espèces d'ions est 8. Leurs rayons sont si semblables que cette forme **(8,8)** d'empilement très favorable énergétiquement est probable, avec de nombreux contre-ions voisins d'un ion donné.

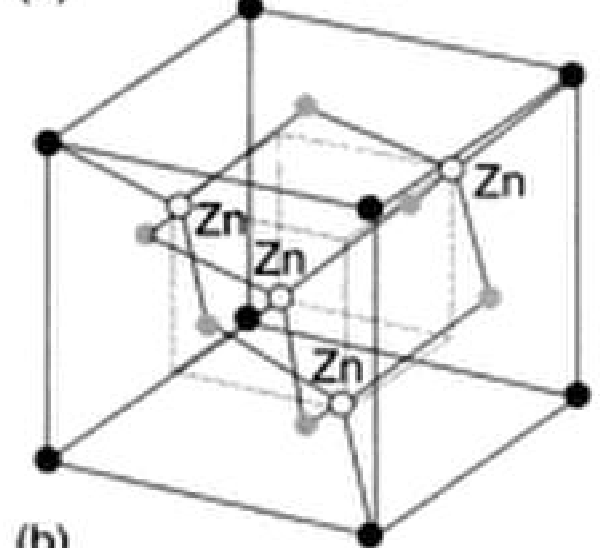
La structure de chlorure de césium a une maille élémentaire cubique dont chaque sommet est occupé par un anion et le centre par un cation (ou vice-versa).

(c) La structure de la sphalérite

La **structure de la sphalérite** (figure 2.12), qu'on appelle aussi **structure de la blende**, tire son nom d'une forme minérale de ZnS. Elle est fondée sur un réseau cfc dilaté d'anions où les cations occupent une catégorie de trous tétraédriques Chaque ion est entouré de quatre voisins, et la structure a une coordinence (4,4).

La structure de la sphalérite est constituée d'un réseau cfc dilaté d'anions où les cations occupent une catégorie de trous tétraédriques.





2.12 La structure de la sphalérite (blende). Remarquez sa relation avec la structure cfc de la figure 2.5, la moitié des trous tétraédriques étant occupés par les ions Zn^{2+}.

Exemple 2.2 Décompte du nombre d'ions d'une maille élémentaire

Combien y a-t-il d'ions dans la maille élémentaire de la structure de la sphalérite de la figure 2.12 ?

Réponse Un ion à l'intérieur de la maille appartient entièrement à la maille et compte pour 1. Un ion sur une face est partagé par deux mailles et compte pour $\frac{1}{2}$. Un ion sur une arête est partagé par quatre mailles et compte pour $\frac{1}{4}$. Un ion sur un sommet est partagé par huit mailles et compte pour $\frac{1}{8}$. Pour la structure de la sphalérite, le décompte est :

Éléments sous droits d'auteur

Emplacement (contribution)	Nombre de cations	Nombre d'anions	Contribution
Intérieur (1)	4	0	4
Face ($\frac{1}{2}$)	0	6	3
Arête ($\frac{1}{4}$)	0	0	0
Sommet ($\frac{1}{8}$)	0	8	1
Total	4	4	8

Remarquez qu'il y a quatre cations et quatre anions dans la maille élémentaire. Ce rapport correspond bien à la formule chimique ZnS.

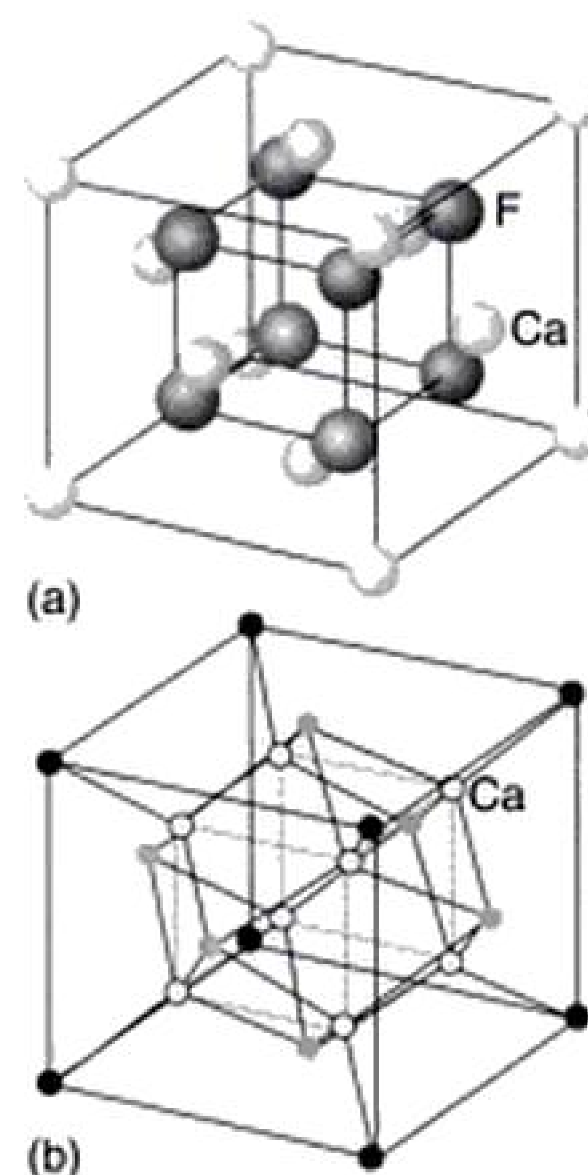
Autotest 2.2 Décomptez les ions de la structure de chlorure de césium de la figure 2.11.

(d) Les structures de la fluorine et de l'antifluorine

La **structure de la fluorine** tire son nom du minéral fluorine (CaF_2). Dans la fluorine, les cations Ca^{2+} forment un agencement cfc dilaté et les anions F^- occupent les deux catégories de trous tétraédriques (figure 2.13)[5]. La **structure de l'antifluorine** est l'inverse de la structure de la fluorine dans la mesure où les positions des anions et des cations sont inversées. Cette structure est celle de certains oxydes des métaux alcalins, comme K_2O. Dans ce composé les cations, qui sont deux fois plus nombreux que les anions, occupent les deux catégories de trous tétraédriques d'un agencement cfc[6].

Dans la structure de la fluorine, les anions dans les trous tétraédriques ont quatre voisins immédiats. Le site cationique est entouré d'un agencement cubique de huit anions. Selon un autre point de vue, les anions forment un réseau cubique primitif et les cations occupent la moitié des trous cubiques de ce réseau. Remarquez la relation entre cette structure et celle du chlorure de césium, où tous les trous cubiques sont occupés. Selon les deux points de vue, le réseau a une coordinence **(4,8)**, ce qui correspond bien au fait qu'il y a deux fois plus d'anions que de cations. La coordinence de la structure de l'antifluorine est l'inverse, soit **(8,4)**.

Dans la structure de la fluorine, les cations occupent la moitié des trous cubiques d'un réseau cubique primitif d'anions. Ou encore, les anions occupent les deux catégories de trous tétraédriques d'une réseau cfc dilaté de cations. Dans la structure de l'antifluorine, les rôles des cations et des anions sont inversés.

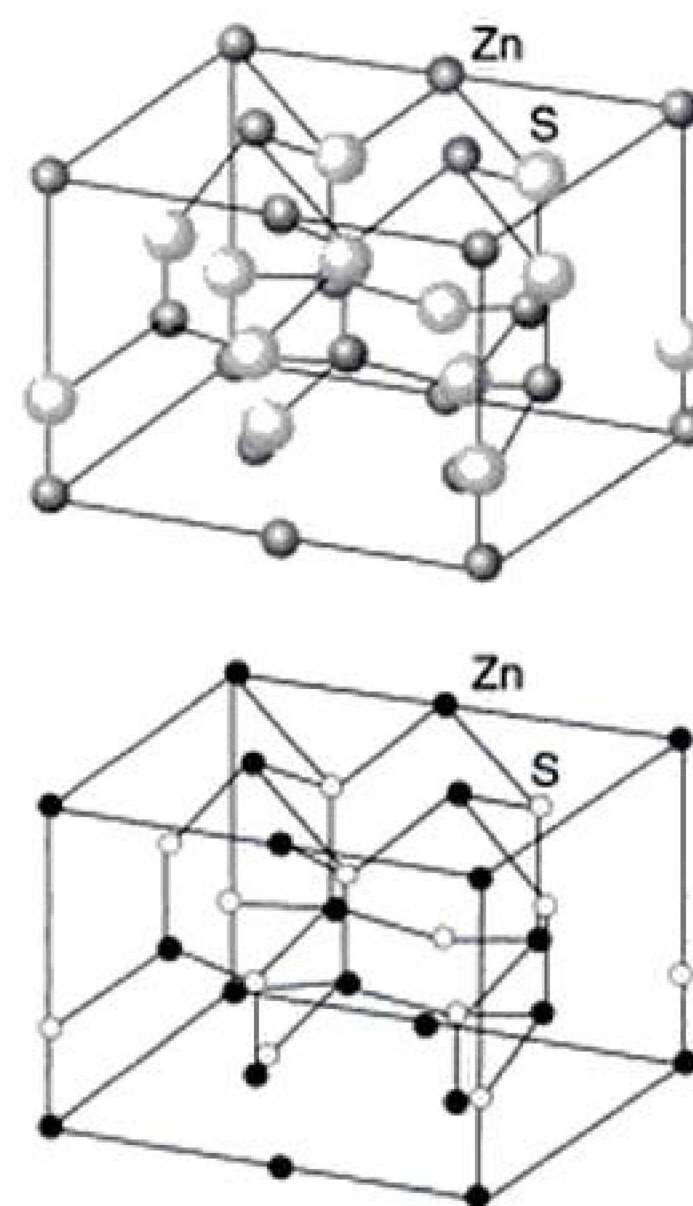


2.13 La structure de la fluorine. Cette structure est un réseau cfc de cations dont tous les trous octaédriques sont occupés par les anions. On peut aussi voir cette structure comme un réseau cubique simple d'anions avec les cations dans la moitié des trous cubiques. (a) et (b) sont deux représentations différentes de la même structure.

(e) La structure de la wurtzite

La **structure de la wurtzite** (figure 2.14) tire son nom d'une autre variété allotropique du sulfure de zinc. Elle diffère de la structure de la sphalérite dans la mesure où elle dérive d'un réseau hexagonal compact dilaté d'anions plutôt que d'un réseau cubique à faces centrées, mais comme pour la sphalérite, les cations occupent l'une des catégories de trous tétraédriques. Cette structure de wurtzite, qui a une coordinence **(4,4)**, est celle de ZnO, de AgI et d'une variété allotropique de SiC ainsi que de plusieurs autres composés (tableau 2.3). Les symétries locales des anions et des cations par rapport à leurs voisins immédiats est la même dans la wuertzite et dans la sphalérite, mais elles sont différentes par rapport à leurs voisins de second rang.

La structure de la wurtzite dérive d'un réseau hexagonal compact dilaté d'anions où les cations occupent une catégorie de trous tétraédriques.



2.14 La structure de la wurtzite, dérivée de la structure hc (figure 2.3a).

(f) La structure de l'arséniure de nickel

La **structure de l'arséniure de nickel** (NiAs, figure 2.15) se fonde elle aussi sur un réseau hc déformé et dilaté d'anions, mais les atomes Ni occupent les trous octaédriques et chaque atome As est au centre d'un prisme triangulaire d'atomes Ni. Cette structure est celle de NiS, de FeS et d'un grand nombre d'autres sulfures. La structure d'arséniure de

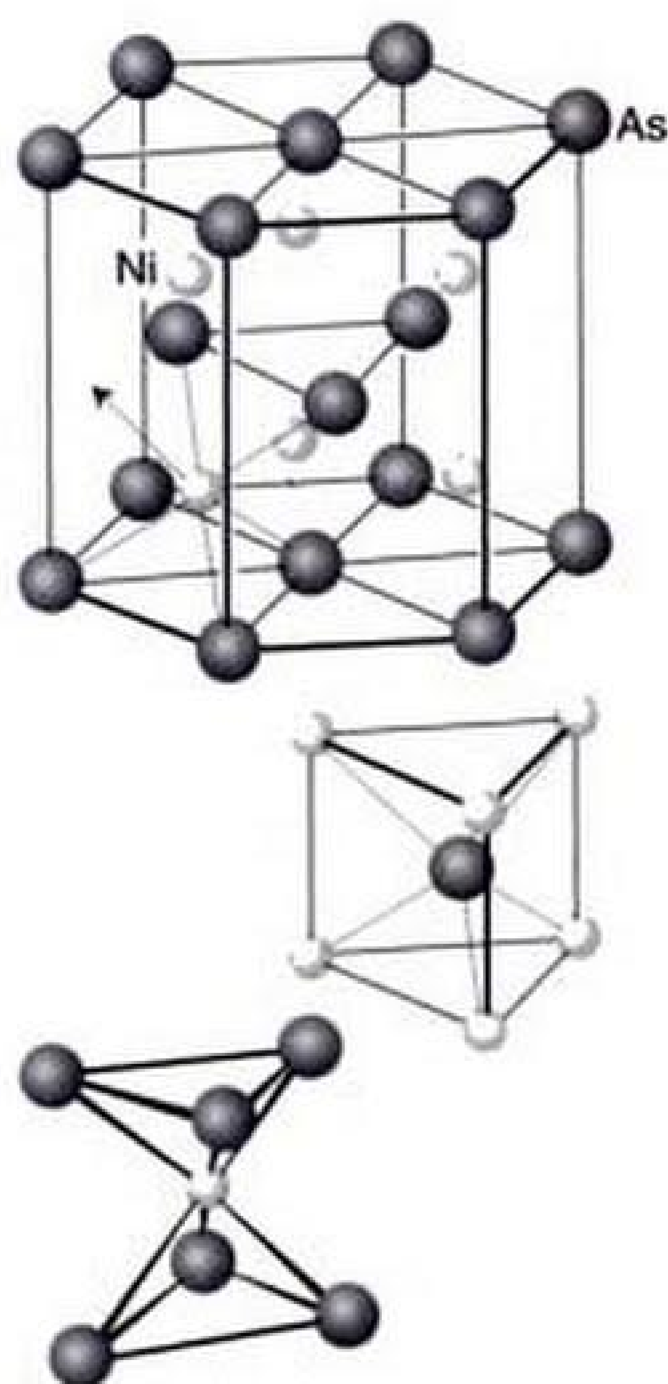
[5] La fluorine est ainsi nommée parce qu'elle fond et qu'elle coule lorsqu'on la chauffe avec un chalumeau de minéralogiste, ce qui permet de la distinguer des pierres précieuses.

[6] Rappelez-vous que, s'il y a N atomes, il y a 2N trous tétraédriques.

Éléments sous droits d'auteur

nickel est caractéristique des composés **MX** qui contiennent des cations polarisables combinés à des anions polarisables, ce qui suggère qu'elle est favorisée par le caractère covalent des liaisons. Il faut toutefois noter que, dans aucun des composés qui possèdent cette structure, les anions ne forment réellement un réseau hc régulier, parce que les couches sont attirées les unes vers les autres par — ou pour permettre — la liaison métallique.

La structure de l'arséniure de nickel est fondée sur un réseau hc déformé et dilaté d'anions dont les cations occupent les trous octaédriques.

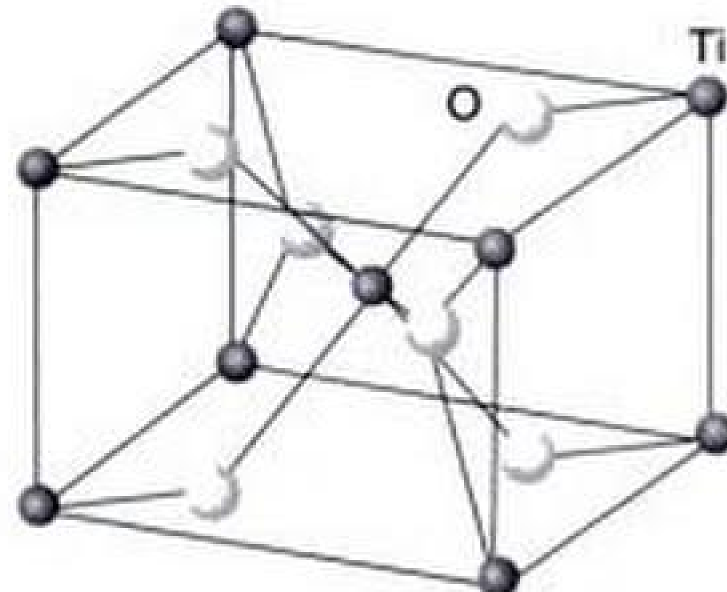


2.15 La structure de l'arséniure de nickel, une autre structure dérivée de la structure hc (figure 2.3a). Remarquez les symétries locales respectivement prismatique triangulaire et antiprismatique triangulaire des atomes As et Ni.

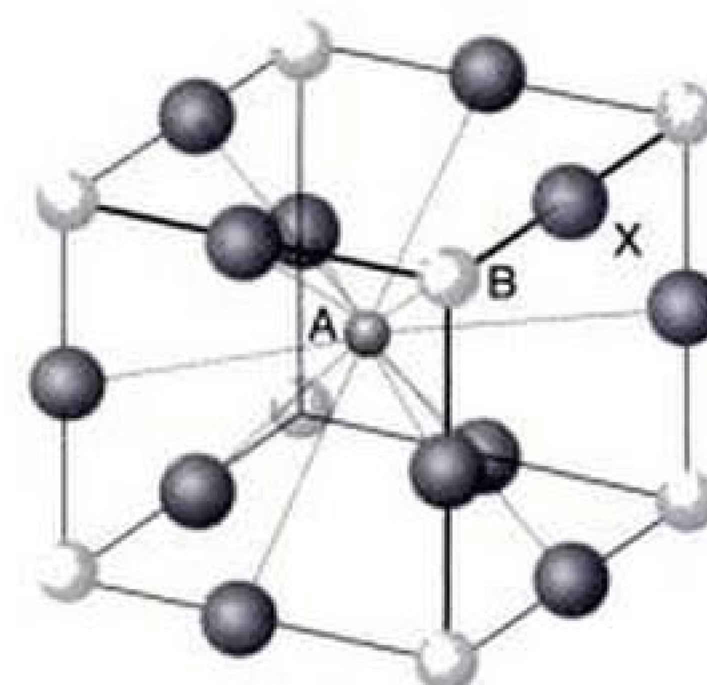
(g) La structure du rutile

La **structure du rutile** (figure 2.16) tire son nom d'une forme minérale de l'oxyde de titane(IV), TiO_2. C'est aussi un exemple de réseau hc d'anions, mais ici les cations n'occupent que la moitié des trous octaédriques. Cet agencement reflète la forte tendance de l'atome de titane à acquérir une coordination octaédrique. Chaque atome Ti est entouré de six atomes O et chaque atome O est entouré de trois atomes Ti ; la structure du rutile a donc une coordinence (6,3). Le minerai principal de l'étain, la cassitérite (SnO_2) possède la structure du rutile, ainsi que de nombreux fluorures (tableau 2.3).

La structure du rutile est constituée d'un réseau hc d'anions où les cations occupent la moitié des trous octaédriques.



2.16 La structure du rutile. Le rutile lui-même est une variété allotropique de TiO_2.



2.17 La structure de la pérovskite ABX_3. La pérovskite elle-même est $CaTiO_3$.

(h) La structure de la pérovskite

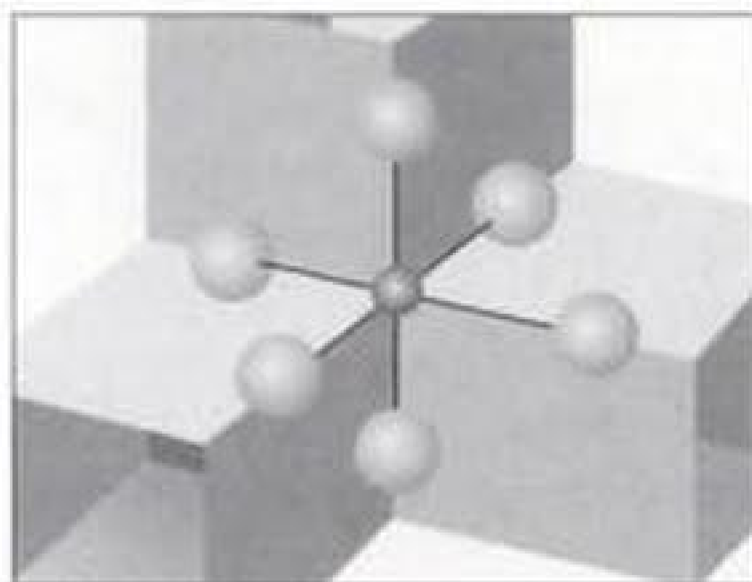
Le minéral pérovskite $CaTiO_3$ possède une structure qui est le prototype de nombreux solides $\mathbf{ABX_3}$ (tableau 2.3), en particulier des oxydes. Dans sa forme idéale, la structure de la pérovskite (figure 2.17) est cubique, les atomes **A** étant entourés de 12 atomes **X** et les atomes **B** de 6 atomes **X**. La somme des charges des ions **A** et **B** doit être égale à 6, mais cela peut être réalisé de plusieurs façons (parmi lesquelles $\mathbf{A^{2+}B^{4+}}$ et $\mathbf{A^{3+}B^{3+}}$), avec la possibilité d'oxydes mixtes de formule $\mathbf{A}\ (\mathbf{B_{0,5}B'_{0,5}})O_3$, comme par exemple $La(Ni_{0,5}Ir_{0,5})O_3$. La structure de la pérovskite est fréquente dans les matériaux qui présentent des propriétés électriques intéressantes comme la piézoélectricité, la ferroélectricité et la supraconductivité haute température (voir le chapitre 18).

La structure de la pérovskite est cubique, les atomes A (de ABX_3) étant entourés de 12 atomes X et les atomes B de 6 atomes X.

Exemple 2.3 Interprétation d'une structure prototype

Quelle est la coordinence d'un atome Ti dans la pérovskite ?

Réponse Nous devons imaginer l'empilement de huit mailles élémentaires de la figure 2.17 autour d'un atome Ti commun à toutes. La figure 2.18 montre un fragment local de cette structure ; nous voyons immédiatement qu'il y a six atomes O autour de l'atome Ti central ; la coordinence de Ti dans la pérovskite est donc 6.



2.18 L'environnement local de coordination de l'atome Ti de la pérovskite.

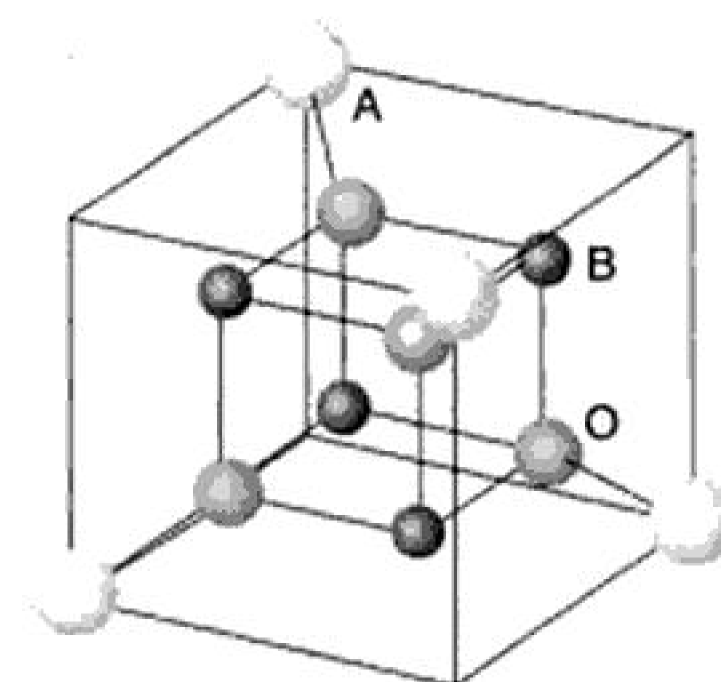
Éléments sous droits d'auteur

Autotest 2.3 Quelle est la coordinence d'un atome Ti dans le rutile ?

(i) Spinelles

Le spinelle lui-même est $MgAl_2O_4$ et les spinelles en général ont pour formule $\mathbf{AB_2O_4}$. La **structure du spinelle** est constituée d'un réseau cfc d'ions O^{2-} dans lequel les cations **A** occupent un huitième des trous tétraédriques, et les cations **B** les trous octaédriques (figure 2.19). On note parfois les spinelles $\mathbf{A[B_2]}O_4$, l'espèce qui occupe les trous octaédriques étant placée entre crochets. Des composés qui présentent une structure de spinelle sont par exemple des oxydes simples du bloc *d*, comme Fe_3O_4, Co_3O_4 et Mn_3O_4. Remarquez que pour ces structures **A** et **B** sont le même élément. Il existe aussi des **spinelles inverses**, pour lesquels la répartition des cations est $\mathbf{B[AB]}O_4$. Les spinelles et les spinelles inverses sont traités à nouveau dans le paragraphe 18.18.

La structure du spinelle AB_2O_4 est constituée d'un réseau cfc d'ions O^{2-} dans lequel les cations A occupent un huitième des trous tétraédriques, et les cations B les trous octaédriques.



2.19 La structure de spinelle AB_2O_4 est constituée d'un réseau cfc d'ions oxyde dans lequel les cations A occupent un huitième des trous tétraédriques et les cations B occupent les trous octaédriques.

2.10 La rationalisation des structures

Les propriétés thermodynamiques de ces solides ioniques peuvent être traitées très simplement en fonction du modèle ionique. Toutefois, un modèle de solide où des sphères chargées sont en interaction coulombienne est vraisamblablement assez grossier, et nous devons nous attendre à des déviations significatives de ses prédictions parce que de nombreux solides sont plus covalents qu'ioniques. Même les « bons » solides ioniques conventionnels, comme les halogénures des métaux alcalins, ont un caractère covalent significatif. Néanmoins, le modèle ionique fournit un schéma agréablement simple et efficace pour corréler de nombreuses propriétés.

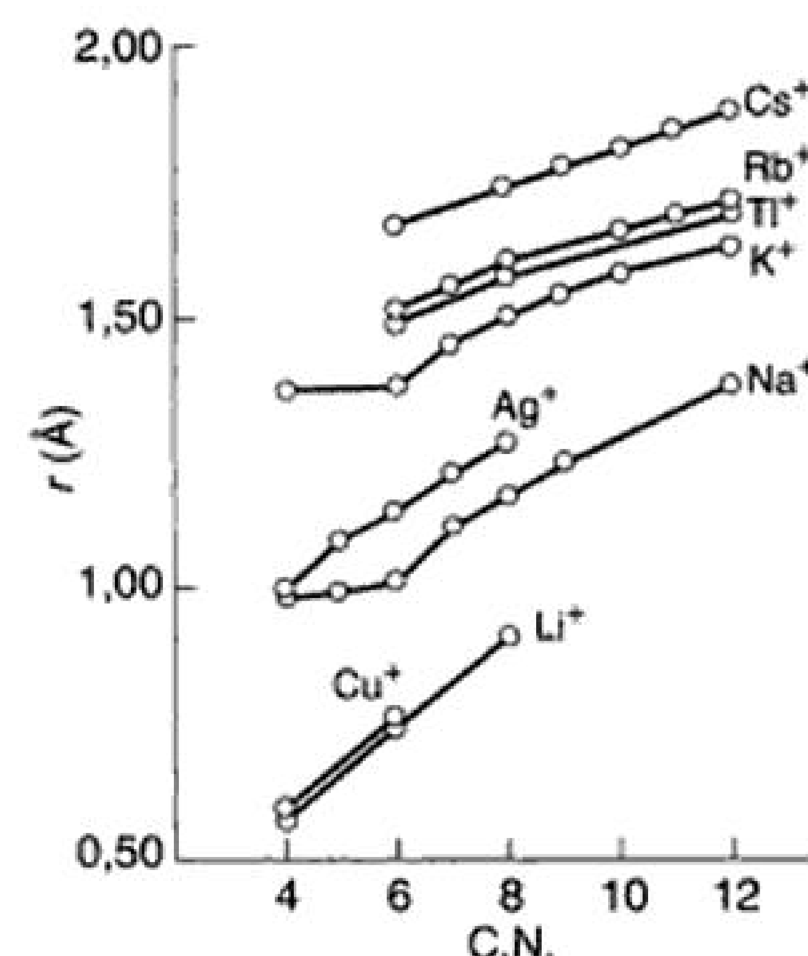
(a) Rayons ioniques

Une difficulté que nous rencontrons dès le début est la signification du terme **rayon ionique**. Comme on l'a indiqué au Paragraphe 1.8, il est nécessaire de répartir la distance internucléaire de deux ions voisins entre les deux espèces différentes (un ion Na^+ et un ion Cl^- en contact, par exemple)[7]. La façon la plus directe de résoudre ce problème est de faire une hypothèse sur le rayon de l'un des ions, et d'utiliser ensuite ce rayon pour réunir un ensemble de valeurs auto-cohérent pour tous les autres ions. L'ion O^{2-} a l'avantage d'être présent dans des combinaisons avec un grand nombre d'éléments. Il est aussi non polarisable, donc sa taille varie peu lorsque le cation associé change. Dans un grand nombre de compilations, les valeurs sont basées sur $r(O^{2-})$ = **1,40 Å (140 pm)**. Cette valeur ne donne pas seulement un ensemble cohérent de rayons, mais elle satisfait aussi à un grand nombre de critères théoriques proposés par Linus Pauling. Toutefois cette valeur n'est en aucune façon sacro-sainte : un ensemble de valeurs rassemblées par Goldschmidt est fondé sur $r(O^{2-})$ = **1,32 Å**.

À ce stade, on doit retenir que pour certains usages (comme la prédiction de la taille des mailles élémentaires), les rayons ioniques sont utiles, mais qu'ils ne sont fiables que s'ils se fondent sur le même choix fondamental (comme la valeur de **1,40 Å** pour O^{2-}). *Si on utilise des valeurs de rayons ioniques venant de sources différentes, il est indispensable de vérifier qu'ils sont fondés sur la même convention.*

Une complication supplémentaire, remarquée en premier lieu par Goldschmidt, est le fait que les rayons ioniques augmentent avec la coordinence (figure 2.20, comme c'est le cas pour les rayons atomiques). Donc, pour comparer les rayons ioniques, nous devons comparer ce qui est comparable et utiliser des valeurs correspondant à une seule coordinence (typiquement 6).

Les problèmes des premiers chercheurs n'ont été que partiellement résolus par les développements de la diffraction des rayons X. Il est maintenant possible de mesurer la densité électronique entre deux ions voisins, de localiser son minimum et de l'identifier à



2.20 La variation du rayon ionique avec la coordinence.

[7] Un bon exposé sur les rayons et leur détermination est donné par R.D. Shannon dans *Encyclopedia of inorganic chemistry* (éd. R.B. King), p. 929, Wiley, New-York (1994).

Éléments sous droits d'auteur





des coordinences **(6,6)**, comme celle de la structure de sel gemme ; les éléments qui ont de petits $\Delta\chi$ (et où on prévoit donc de la covalence) ont une coordinence inférieure. Dans la représentation des cartes de structure, GaN se trouve dans une région plus covalente de la figure 2.22 que ZnO parce que $\Delta\chi$ est nettement plus petit.

Une carte de structure représente la variation de la structure cristalline en fonction du caractère de la liaison, de la différence d'électronégativité horizontalement et de la polarisabilité moyenne verticalement.

Exemple 2.4 Utilisation d'une carte de structure

Quel type de structure cristalline peut-on prévoir pour le sulfure de magnésium MgS ?

Réponse Les électronégativités du magnésium et du soufre sont respectivement 1,3 et 2,6 et par conséquent $\Delta\chi = 1{,}3$. Le nombre quantique principal moyen est 3 (les deux éléments sont dans la Période 3). Le point $\Delta\chi = 1{,}3$ et $n = 3$ se trouve dans la région de coordinence 6 de la carte de structure de la figure 2.22. Cet emplacement correspond bien à la structure de sel gemme observée pour MgS.

Autotest 2.4 Prédisez les coordinences du cation et de l'anion du chlorure de rubidium RbCl.

2.11 Énergétique de la liaison ionique

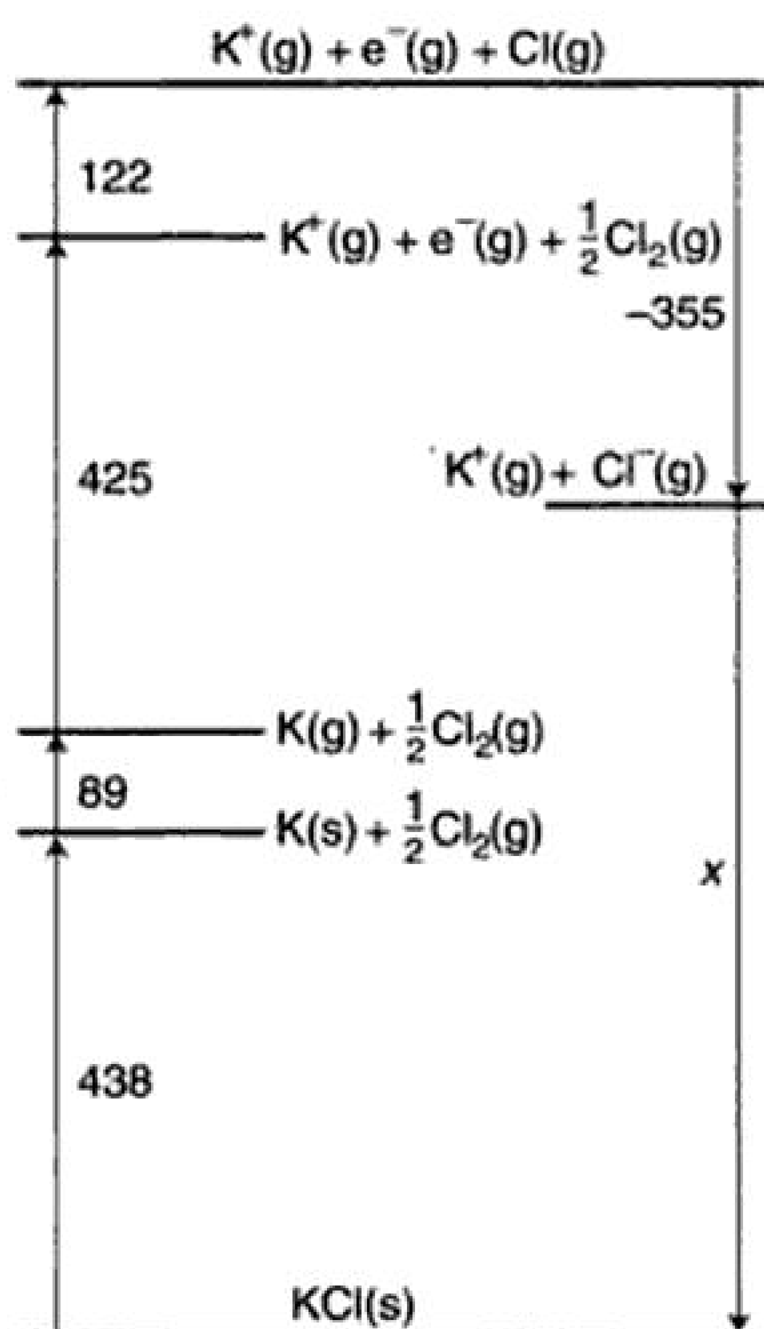
Un composé a tendance à adopter la structure cristalline qui correspond à l'enthalpie libre la plus faible. Par conséquent, si pour le processus



$$M^+(g) + X^-(g) \longrightarrow MX(s) \qquad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

la variation d'enthalpie libre ΔG° est plus négative pour la formation d'une structure **A** que pour celle d'une structure **B**, la transition de **B** vers **A** sera spontanée dans les conditions indiquées, et nous pouvons prévoir que le solide aura la structure **A**.

Le processus de formation d'un solide à partir d'un gaz d'ions est si exothermique qu'au voisinage de la température ambiante on peut négliger l'entropie (on ne peut la négliger rigoureusement qu'à $T = 0$). C'est pourquoi les discussions sur les propriétés thermodynamiques des solides se concentrent habituellement, au moins au début, sur les variations d'enthalpie. Ceci étant, nous cherchons la structure qui se forme de la façon la plus exothermique et nous l'identifions comme étant la forme la plus stable thermodynamiquement.



2.24 Cycle de Born-Haber pour KCl. L'enthalpie réticulaire est égale à $-x$.

(a) Enthalpie réticulaire

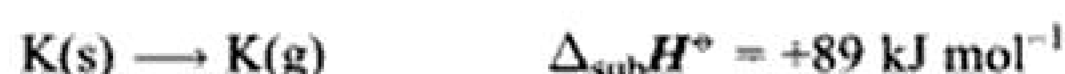
L'**enthalpie réticulaire** ΔH_L° est la variation d'enthalpie molaire standard accompagnant la formation d'un gaz d'ions à partir du solide :



$$MX(s) \longrightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad \Delta H_L^\circ$$

Comme la rupture du réseau est toujours endothermique, les enthalpies réticulaires sont toujours positives et on n'écrit pas en général le signe plus devant leurs valeurs. Si on néglige les considérations d'entropie, la structure cristalline la plus stable du composé est celle qui a l'enthalpie réticulaire la plus élevée dans les conditions régnantes.

Les enthalpies réticulaires sont déterminées à partir des données d'enthalpie en utilisant un **cycle de Born-Haber** comme celui de la figure 2.24. Dans ce cas particulier de cycle thermodynamique, on forme un cycle (un chemin fermé) d'étapes dont l'une est la formation du réseau. L'enthalpie standard de décomposition d'un composé en ses corps simples est l'opposé de son enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$; l'enthalpie standard de formation du réseau est l'opposé de l'enthalpie réticulaire. Pour un corps simple solide, l'enthalpie standard d'atomisation $\Delta_{atom}H^\circ$ est l'enthalpie standard de sublimation $\Delta_{sub}H^\circ$, comme dans le processus :



$$K(s) \longrightarrow K(g) \qquad \Delta_{sub}H^\circ = +89\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Éléments sous droits d'auteur

Pour un corps simple gazeux, l'enthalpie standard d'atomisation est l'enthalpie standard de dissociation, comme pour :



$Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Cl(g) \qquad \Delta_{dis}H^\circ = +244\ kJ\ mol^{-1}$

L'enthalpie standard d'ionisation est l'enthalpie d'ionisation $\Delta_{ion}H^\circ$ (pour la formation des cations) et l'enthalpie de gain d'électrons $\Delta_{eg}H^\circ$ (pour les anions). Par exemple :



$K(g) \longrightarrow K^+(g) + e^-(g) \qquad \Delta_{ion}H^\circ = +425\ kJ\ mol^{-1}$



$Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta_{eg}H^\circ = -355\ kJ\ mol^{-1}$

La valeur de l'enthalpie réticulaire — la seule inconnue dans un cycle bien choisi — est donnée par le fait que la somme des variations d'enthalpie dans le cycle complet doit être nulle (parce que l'enthalpie est une fonction d'état)[10].

Exemple 2.5 Utilisation d'un cycle de Born-Haber pour déterminer une enthalpie réticulaire

Calculer l'enthalpie réticulaire de KCl(s) en utilisant un cycle de Born-Haber et les informations suivantes :

Étape	ΔH° ($kJ.mol^{-1}$)
Sublimation de K(s)	+89
Ionisation de K(g)	+425
Dissociation de $Cl_2(g)$	+244
Gain d'électron par Cl(g)	−355
Formation de KCl(s)	−438

Réponse Le cycle nécessaire est celui de la figure 2.24. La somme des variations d'enthalpie du cycle est 0, donc :

$$-\Delta H_L^\circ + 719\ kJ.mol^{-1} = 0$$

Par conséquent $\Delta H_L^\circ = 719\ kJ.mol^{-1}$

Autotest 2.5 Calculez l'enthalpie réticulaire du bromure de magnésium à l'aide des données ci-dessous :

Étape	ΔH° ($kJ.mol^{-1}$)
Sublimation de Mg(s)	+148
Ionisation de Mg(g) en $Mg^{2+}(g)$	+2187
Vaporisation de $Br_2(l)$	+31
Dissociation de $Br_2(g)$	+193
Gain d'électron par Br(g)	−331
Formation de $MgBr_2(s)$	−524

Lorsqu'on connaît l'enthalpie réticulaire, on peut l'utiliser pour évaluer le caractère de la liaison dans le solide. Si la valeur calculée en supposant que le réseau est constitué d'ions en interaction coulombienne est en bon accord avec la valeur mesurée, il est pertinent d'adopter un modèle essentiellement ionique pour le composé. Un désaccord indique un certain degré de covalence. Comme on l'a indiqué précédemment, il est important de se rappeler que les coïncidences numériques peuvent être trompeuses pour cette répartition.

[10] Lorsque l'enthalpie réticulaire est déterminée par le calcul, on peut utiliser un cycle de Born-Haber pour déterminer la valeur d'une autre grandeur difficile à déterminer, l'enthalpie de gain d'électrons (et donc l'affinité électronique, paragraphe 1.8c).

Éléments sous droits d'auteur

Les enthalpies réticulaires sont déterminées à partir des données d'enthalpie en utilisant un cycle de Born-Haber. Si on néglige les considérations d'entropie, la structure cristalline la plus stable du composé est la structure dont l'enthalpie réticulaire est la plus élevée dans les conditions de l'expérience.

(b) Contributions coulombiennes aux enthalpies réticulaires

Pour calculer l'enthalpie réticulaire d'un solide supposé ionique nous devons prendre en compte plusieurs contributions à son énergie, dont les attractions et les répulsions entre les ions. L'énergie cinétique moyenne des atomes vibrants du cristal (mise à part sa contribution à l'énergie du point zéro du cristal) peut être négligée si on suppose que le solide est au zéro absolu.

L'énergie potentielle coulombienne totale du cristal est la somme des termes d'énergie potentielle coulombienne individuels de la forme

$$V_{AB} = \frac{(z_A e)(z_B e)}{4\pi\varepsilon_0 r_{AB}} \qquad (2)$$

pour les ions de nombres de charge z_A et z_B (où les cations ont des nombres de charge positifs et les cations des nombres de charge négatifs) séparés par la distance r_{AB}.[11] La somme sur toutes les paires d'ions du cristal peut être calculée pour toute structure cristalline, bien qu'en pratique elle converge très lentement parce que les voisins immédiats contribuent à un terme négatif important, les voisins de second rang à un terme positif à peine plus faible, et ainsi de suite. Globalement, l'attraction entre les cations et les anions prédomine et apporte une contribution favorable (négative) à l'énergie du solide.

Par exemple, dans une ligne unidimensionnelle d'anions et de cations alternés régulièrement espacés avec $z_A = +z$ et $z_B = -z$ (figure 2.25), l'interaction d'un ion avec tous les autres est proportionnelle à

$$-\frac{2z^2}{d} + \frac{2z^2}{2d} - \frac{2z^2}{3d} + \frac{2z^2}{4d} - \ldots = -\frac{2z^2}{d}\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right)$$
$$= -\frac{2z^2}{d}\ln 2$$

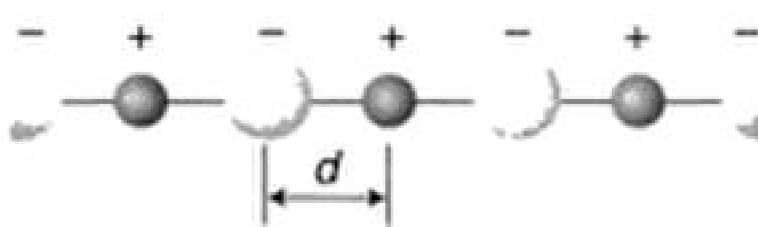
Le facteur 2 provient du fait que les ions qui se trouvent des deux côtés de l'ion central sont identiques. Comme c'est le cas ici, on trouve que, mise à part l'apparition explicite des nombres de charge des ions, la valeur de la somme ne dépend que du type de réseau et d'un seul paramètre d'échelle qu'on peut prendre comme la distance d des centres des voisins immédiats. On peut écrire :

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \times \frac{z^2}{d} \times 2\ln 2 \qquad (3)$$

Le premier facteur est un ensemble de constantes fondamentales. Le second est spécifique de la nature des ions et de l'échelle du réseau. Le troisième facteur, **2ln2 = 1,386** caractérise la symétrie du réseau (dans ce cas une ligne droite d'ions) et constitue l'exemple le plus simple d'une **constante de Madelung, A**. Dans les solides simples, la constante de Madelung est spécifique du type de cristal et est indépendante des distances interioniques. La même expression s'applique aussi bien à un cation qu'à un anion du réseau, et l'énergie potentielle d'une formule-unité est donc également donnée par la même expression (et non deux fois V parce qu'il ne faut pas compter deux fois les interactions ion-ion).

En général, l'énergie potentielle totale par mole de formules-unités dans une structure cristalline arbitraire est :

$$V = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B}{d}\right)A \qquad (4)$$

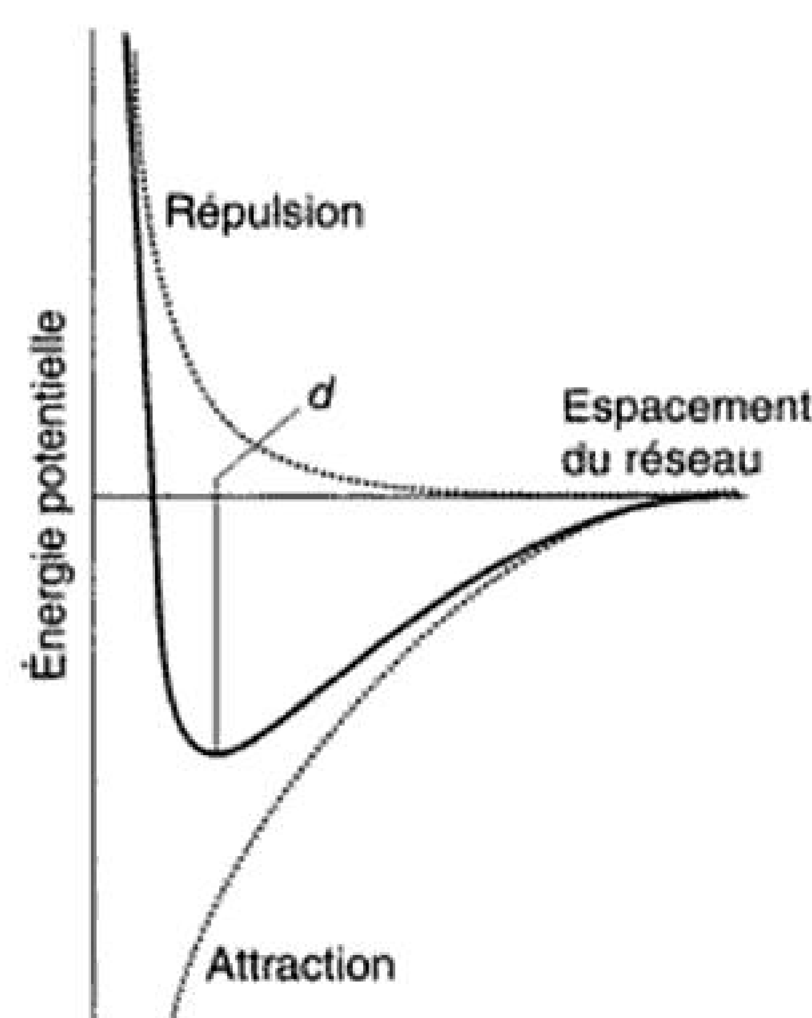


2.25 Base du calcul de la constante de Madelung pour une ligne de cations et d'anions alternés de constante réticulaire *d*.

[11] La constante fondamentale ε_0 est la permittivité du vide ; voir en page 2 de couverture. Dans un calcul précis, il faut utiliser la permittivité réelle du milieu.

Éléments sous droits d'auteur





2.26 Contributions à l'énergie potentielle des ions d'un cristal. L'interaction d'attraction est en $1/d$, où d représente l'espacement du réseau. Les interactions de répulsion ont un rayon d'action plus court, mais elles deviennent très rapidement fortes lorsque les ions sont en contact. L'énergie potentielle totale, qui est la somme de ces deux énergies, passe par un minimum qui correspond à l'espacement d'équilibre du réseau.

(d) L'équation de Born-Mayer

La contribution des composantes d'attraction et de répulsion à l'énergie potentielle totale d'un solide est décrite par la courbe de la figure 2.26. L'énergie potentielle totale passe par un minimum au paramètre d'équilibre de réseau du solide, qu'on peut trouver en cherchant le minimum de l'expression :

$$V = \frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B}{d}\right)\mathcal{A} + N_A C' e^{-d/d^*} \qquad (7)$$

L'énergie potentielle minimum est obtenue pour $dV/dd = 0$, ce qui se produit lorsque

$$N_A C' e^{-d/d^*} = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{z_A z_B d^*}{d^2}\right)\mathcal{A}$$

En introduisant cette relation dans la précédente, on obtient l'**équation de Born-Mayer**

$$V = \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)\mathcal{A} \qquad (8)$$

On peut maintenant utiliser pour d l'échelle expérimentale du réseau. A $T = 0$, où il n'y a aucune contribution de l'énergie cinétique moyenne, nous pouvons identifier cette énergie potentielle minimum à l'énergie interne molaire du cristal rapportée à l'énergie des ions à l'infini. Il en résulte que l'opposé de V peut être identifié à l'énergie réticulaire (strictement, à sa valeur à $T = 0$ en négligeant l'énergie vibrationnelle du point zéro du réseau).

Comme on l'a fait remarquer précédemment, l'accord entre l'enthalpie réticulaire expérimentale et la valeur calculée en utilisant le modèle ionique du solide (en pratique à partir de l'équation de Born-Mayer) donne la mesure du caractère ionique du solide. Le tableau 2.6 donne quelques enthalpies réticulaires calculées et mesurées.

Comme guide général, le modèle ionique est raisonnablement valable si la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ des élément est supérieure à 2, et la liaison est essentiellement covalente si $\Delta\chi$ est inférieur à **1**. Cependant, il faut se rappeler que le critère de l'électronégativité néglige le rôle de la polarisabilité des ions. Ansi les halogénures alcalins donnent un très bon accord avec le modèle ionique, le meilleur pour les ions halogénure les moins polarisables (F^-) formés à partir de l'atome F très électronégatif et le moins bon pour les ions halogénures très polarisables (I^-) formés à partir de l'atome I moins électronégatif. Il n'est pas toujours évident de savoir s'il faut utiliser comme critère l'électronégativité des atomes ou la polarisabilité des ions résultants. L'accord le plus mauvais résulte de la combinaison d'un cation polarisable avec un anion polarisable, qui est probablement essentiellement covalente. Ici encore, cependant, la différence

Tableau 2.6 Enthalpies réticulaires mesurées et calculées

Composé	ΔH° / (kJ.mol^{-1})		Calc/exp (pour cent)
	(calc)	(exp)	
LiF[a]	1033	1037	99,6
LiCl[a]	845	852	99,2
LiBr[a]	798	815	97,9
LiI[a]	740	761	97,2
CsF[a]	748	750	99,7
CsCl[b]	652	676	96,4
CsBr[b]	632	654	96,6
CsI[b]	601	620	96,9
AgF[a]	920	969	94,9
AgCl[a]	833	912	91,3
AgBr[a]	816	900	90,7

[a] Structure de sel gemme ; [b] structure de chlorure de césium.

Source : D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.* **31**, 1646 (1951).
Les valeurs calculées utilisent un modèle ionique plus complet qui inclut des termes au-delà de ceux de l'équation de Born-Mayer.

Éléments sous droits d'auteur

d'électronégativité entre les éléments correspondants est faible et on ne sait pas si le meilleur critère est l'électronégativité ou la polarisabilité.

On utilise l'équation de Born-Mayer pour calculer l'enthalpie réticulaire d'un réseau ionique. Le modèle ionique est raisonnablement valable si la différence d'électronégativité entre les atomes neutres est environ supérieure à 2, et la liaison est surtout covalente si cette différence est environ inférieure à 1.

(e) L'équation de Kaputinskii

Le chimiste russe A.F. Kaputinskii a remarqué que, si on divise les constantes de Madelung d'un grand nombre de structures par le nombre n d'ions par formule-unité, on obtient approximativement la même valeur pour toutes les constantes. En outre, il a remarqué aussi que la valeur ainsi obtenue augmente avec la coordinence. Par conséquent, puisque le rayon ionique augmente aussi avec la coordinence, on peut s'attendre à ce que la variation de A/nd, lorsqu'on passe d'une structure à l'autre, soit très faible. Cette observation a conduit Kaputinskii à suggérer qu'il existe une structure de sel gemme énergétiquement équivalente à la vraie structure pour tout solide ionique. Ceci étant, l'énergie réticulaire peut être calculée en utilisant la constante de Madelung et les rayons ioniques de la coordinence (6,6). L'expression résultante est appelée **équation de Kaputinskii** :

$$\Delta H_L^\circ = -\frac{n z_A z_B}{d}\left(1 - \frac{d^*}{d}\right)\mathcal{K} \qquad (9)$$

Dans cette équation, $d = r_A + r_B$; $\mathcal{K}$ **= 1,21 MJ.Å.mol^{-1}**.

On peut utiliser l'équation de Kaputinskii pour attribuer des valeurs numériques aux « rayons » d'ions moléculaires non sphériques, car on peut ajuster leur valeur jusqu'à ce que la valeur calculée de l'enthalpie réticulaire corresponde à celle que l'on obtient expérimentalement par un cycle de Born-Haber. Les paramètres obtenus de cette façon forment un ensemble auto-cohérent et sont appelés **rayons thermochimiques** (tableau 2.7). On peut les utiliser pour calculer les enthalpies réticulaires, et par conséquent les enthalpies de formation, d'un grand nombre de composés.

L'équation de Kaputinskii est utilisée pour calculer les enthalpies réticulaires des composés ioniques et pour donner une mesure des rayons thermochimiques des ions constituants.

Tableau 2.7 Rayons thermochimiques des ions, r (Å)

Éléments des groupes principaux						
BeF_4^{2-}	BF_4^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	OH^-		
2,45	2,28	1,85	1,89	1,40		
		CN^-	NO_2^-	O_2^{2-}		
		1,82	1,55	1,80		
			PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ClO_4^-	
			2,38	2,30	2,36	
			AsO_4^{3-}	SeO_4^{2-}		
			2,48	2,43		
			SbO_4^{3-}	TeO_4^{2-}	IO_4^-	
			2,60	2,54	2,49	
					IO_3^-	
					1,82	
Ions complexes					**Oxoanions des métaux *d***	
$[TiCl_6]^{2-}$	$[IrCl_6]^{2-}$	$[SiF_6]^{2-}$	$[GeCl_6]^{2-}$		CrO_4^{2-}	MnO_4^-
2,48	2,54	1,94	2,43		2,30	2,40
$[TiBr_6]^{2-}$	$[PtCl_6]^{2-}$	$[GeF_6]^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-}$		MoO_4^{2-}	
2,61	2,59	2,01	2,47		2,54	
$[ZrCl_6]^{2-}$			$[PbCl_6]^{2-}$			
2,47			2,48			

Source : A.F. Kaputinskii, *Q. Rev. Chem. Soc.* **10**, 283 (1956). 1 Å = 100 pm.

Éléments sous droits d'auteur

Exemple 2.6 Utilisation de l'équation de Kaputinskii

Calculez l'enthalpie réticulaire du nitrate de potassium KNO_3.

Réponse Pour utiliser l'équation de Kaputinskii, nous avons besoin du nombre d'ions par formule unité (n = 2), de leurs nombres de charge $z_{(K^+)} = +1$ et $z_{(NO_3^-)} = -1$ et de la somme de leurs rayons thermochimiques (**1,38 Å +1,89 Å = 3,27 Å**). Ensuite, avec $d^* =$ **0,345 Å**,

$$\Delta H_L^\circ = -\frac{2(+1)(-1)}{3,27\,\text{Å}} \times \left(1 - \frac{0,345\,\text{Å}}{3,27\,\text{Å}}\right) \times 1,21\ \text{MJ.Å.mol}^{-1}$$
$$= 662\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Autotest 2.6 Calculez l'enthalpie réticulaire du sulfate de calcium $CaSO_4$.

2.12 Conséquences des enthalpies réticulaires

L'équation de Born-Mayer montre que, pour un type de réseau donné (une valeur de A donnée), l'enthalpie réticulaire augmente lorsque les nombres de charge des ions augmente (comme $|z_A z_B|$). L'enthalpie réticulaire augmente aussi lorsque l'échelle d du réseau diminue. Les énergies qui varient comme le **paramètre électrostatique** ξ **(xi)**

$$\xi = \frac{z^2}{d} \qquad (10)$$

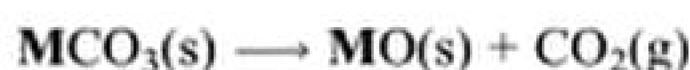
où z est le nombre de charge de l'ion et d la longueur d'échelle, sont très utilisées en chimie organique parce qu'elles indiquent si le modèle ionique convient[12]. Dans ce chapitre, nous examinons trois conséquences de l'enthalpie réticulaire et de sa corrélation avec le paramètre électrostatique.

(a) Stabilité thermique des solides ioniques

L'aspect particulier que nous examinons ici est la température nécessaire pour provoquer la décomposition thermique des carbonates. Le carbonate de magnésium, par exemple, se décompose lorsqu'on le chauffe à environ **300°C**, alors que le carbonate de calcium ne se décompose que si la température dépasse **800°C**. En général, on trouve que les gros cations stabilisent les gros anions (et vice-versa). En particulier, les températures de décomposition des composés thermiquement instables (comme les carbonates) augmentent avec le rayon du cation.

L'influence stabilisatrice d'un gros cation sur un anion instable peut être expliquée en fonction des tendances des enthalpies réticulaires. Nous remarquons tout d'abord que les températures de décomposition des composés inorganiques solides peuvent être étudiées en fonction de leurs enthalpies libres de décomposition en des produits donnés. Dans de nombreux cas, il suffit de considérer l'enthalpie de la réaction correspondante, parce que l'entropie de réaction est pratiquement constante pour les substances que l'on compare. En outre, comme nous le verrons, les calculs sont centrés sur les différences d'enthalpie réticulaire entre les réactifs solides et les produits solides, car ce sont ces diffférences qui prédominent dans l'enthalpie de réaction. À leur tour, les différences d'enthalpie réticulaire peuvent être discutées, au moins de façon générale, d'après l'équation de Kaputinskii. La variation de la stabilité peut donc être corrélée avec le paramètre électrostatique ξ.

Considérons la décomposition thermique des carbonates :



$$\mathbf{MCO_3(s)} \longrightarrow \mathbf{MO(s)} + CO_2(g)$$

L'observation expérimentale selon laquelle la température de décomposition augmente avec le rayon du cation peut être exprimée en fonction de l'enthalpie libre de réaction : la

[12] La corrélation des propriétés avec ξ est un guide très utile pour de nombreuses propriétés, mais nous ne devons pas le considérer comme une preuve de la prédominance des interactions entre charges. Une propriété est souvent corrélée avec un grand nombre de paramètres comme z^2/r^2 ou z/r : en fait on trouve souvent une corrélation avec toute expression comportant un nombre de charge au numérateur et un rayon au dénominateur.

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 2.8 Données sur la décomposition des carbonates*

	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG° (kJ.mol^{-1})	+ 48,3	+130,4	+183,8	+218,1
ΔH° (kJ.mol^{-1})	+100,6	+178,3	+234,6	+269,3
ΔS° (J.K^{-1}.mol^{-1})	+175,0	+160,6	+171,0	+172,1
θ (°C)	300	840	1100	1300

*Les données concernent la réaction



$MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g) \quad \Delta G^\circ$ (298 K)

θ est la température nécessaire pour atteindre 1 bar de CO_2 et a été calculée à partir de l'enthalpie et de l'entropie de réaction à 298 K. Les valeurs expérimentales données dans la littérature pour le calcium (et le rubidium) ne sont pas fiables parce que les échantillons étaient probablement humides.

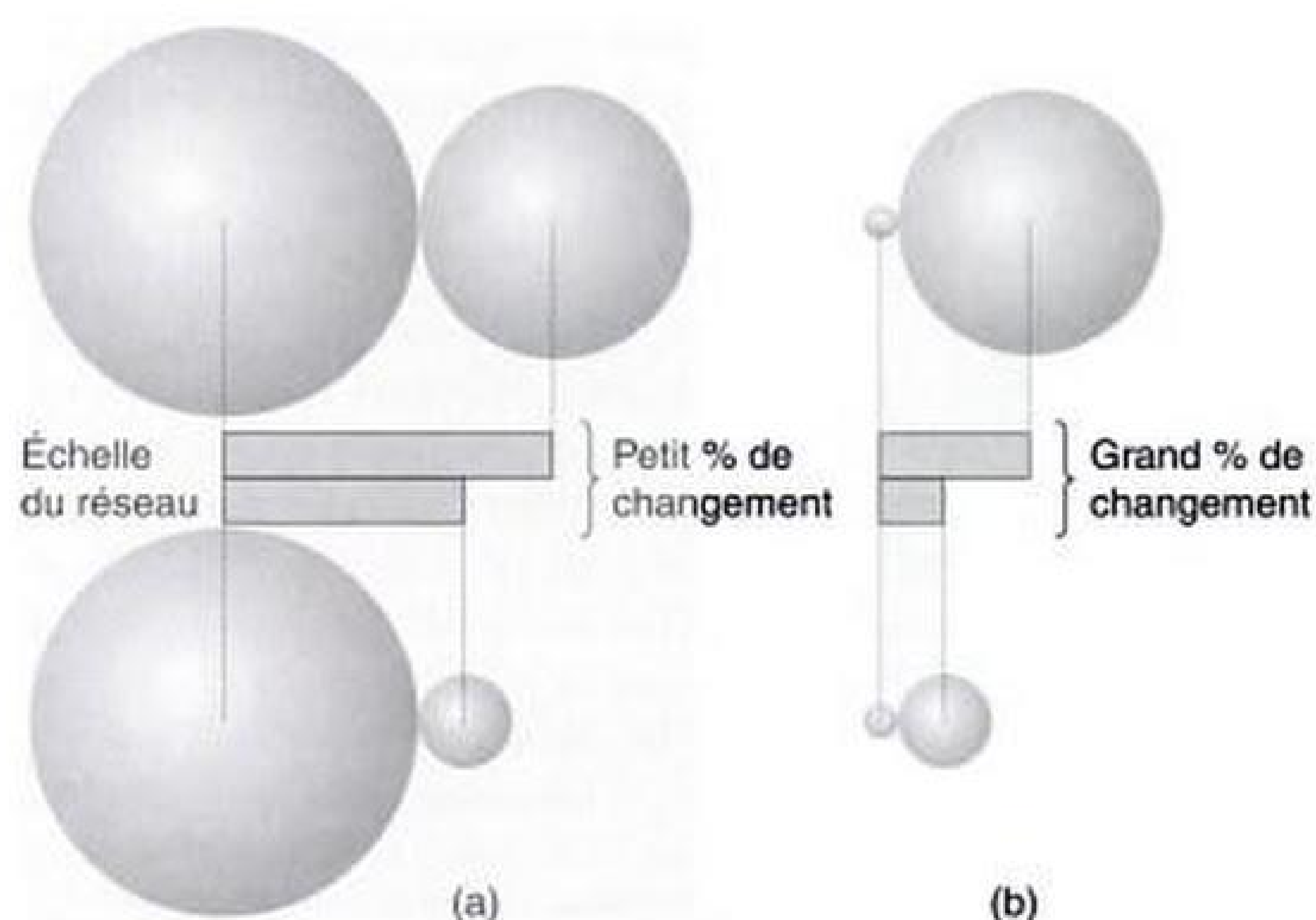
température à laquelle $\Delta_r G^\circ$ devient négative et la réaction favorable augmente avec le rayon du cation. Il en résulte, d'après la relation thermodynamique $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ que la température de décomposition est atteinte lorsque

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \tag{11}$$

L'entropie de décomposition est pratiquement constante pour tous les carbonates parce que, dans tous les cas, elle est dominée par la formation du dioxyde de carbone gazeux. Nous pouvons donc prévoir que la température de décomposition est d'autant plus élevée que l'enthalpie de réaction est élevée. Cette tendance peut être vérifiée sur les données expérimentales du tableau 2.8.

L'enthalpie standard de décomposition dépend en partie de la différence entre l'enthalpie réticulaire du produit de décomposition, **MO**, et celle du carbonate correspondant **MCO_3**. L'enthalpie de réaction globale est positive (la décomposition est endothermique), mais elle est moins fortement positive si l'enthalpie réticulaire de l'oxyde est nettement supérieure à celle du carbonate. Par conséquent, la température de décomposition sera peu élevée si les oxydes ont des enthalpies réticulaires relativement grandes par rapport à celles des carbonates correspondants. Les composés pour lesquels cela se produit sont ceux qui comportent de petits cations très chargés comme Mg^{2+}.

La figure 2.27 indique pourquoi un petit cation augmente davantage l'enthalpie réticulaire de l'oxyde que celle du carbonate. L'illustration montre que la variation relative d'échelle du réseau est grande lorsqu'un composé constitué d'un petit cation et d'un gros anion devient un oxyde. Ce changement d'échelle est relativement faible



2.27 Représentation très exagérée de la variation du paramètre du réseau pour des cations de tailles différentes. (a) Si l'anion change de taille (lorsque par exemple CO_3^{2-} se décompose en O^{2-} et CO_2) et que le cation est gros, l'échelle du réseau change relativement peu. (b) Si le cation est petit, le changement relatif d'échelle du réseau est grand et la décomposition est thermodynamiquement plus favorable.

Éléments sous droits d'auteur

lorsque le composé initial contient un gros cation. Comme le montre la figure de façon exagérée, lorsque le cation est très gros, le changement de taille de l'anion affecte à peine l'échelle du réseau. Par conséquent, pour un anion polyatomique instable donné, la différence d'enthalpie réticulaire est plus favorable à la décomposition lorsque le cation est petit que lorsqu'il est gros.

La différence d'enthalpie réticulaire entre **MO** et $\mathbf{MCO_3}$ est augmentée par une charge importante du cation. Il en résulte que la décomposition thermique d'un carbonate se produira à des températures moins élevées s'il contient un cation très chargé. Une conséquence de cette influence de la charge est que les carbonates alcalino-terreux ($\mathbf{M^{2+}}$) se décomposent à des températures plus basses que les carbonates alcalins correspondants ($\mathbf{M^{+}}$).

Les cations de degré d'oxydation élevé sont stabilisés par les gros anions. Les gros cations stabilisent les gros anions (et vice-versa). Les températures de décomposition des composés thermiquement instables augmentent avec le rayon du cation. Plus l'enthalpie de réaction est élevée, plus la température de décomposition est élevée.

Exemple 2.7 Relation entre la stabilité et le rayon ionique

Présentez un raisonnement qui rende compte du fait que, lorsqu'il brûle dans l'oxygène, le lithium donne l'oxyde Li_2O alors que le sodium donne le peroxyde Na_2O_2.

Réponse Puisque le petit ion Li donne Li_2O qui a une enthalpie réticulaire plus favorable que Na_2O_2, la réaction de décomposition $\mathbf{M_2O_2} \longrightarrow \mathbf{M_2O} + \frac{1}{2}O_2$ est plus favorable thermodynamiquement pour Li_2O_2 que pour Na_2O_2.

Autotest 2.7 Prédiser l'ordre des températures de décomposition des sulfates alcalino-terreux selon la réaction $MSO_4(s) \longrightarrow MO(s) + SO_3(g)$.

(b) Les stabilités des degrés d'oxydation

On peut utiliser un raisonnement similaire pour expliquer que les degrés d'oydation élevés sont stabilisés par les petits anions[13]. En particulier, le fluor possède une plus grande aptitude que les autre halogènes à stabiliser les degrés d'oxydation élevés des métaux. Ainsi, les seuls halogénures connus de Ag(II), Co(III) et Mn(IV) sont les fluorures. Un autre signe de la diminution de la stabilité des halogénures lourds des métaux à des degrés d'oxydation élevés est le fait que les iodures de Cu(II) et de Fe(III) se décomposent à température ambiante. L'atome d'oxygène est une espèce très efficace pour faire apparaître les degrés d'oxydation élevés des atomes parce qu'il est petit et qu'il peut accepter jusqu'à deux électrons.

Pour expliquer ces obsevations, nous considérons la réaction :



$$\mathbf{MX} + \tfrac{1}{2}\mathbf{X_2} \longrightarrow \mathbf{MX_2}$$

où **X** est un halogène. Notre but est de montrer pourquoi cette réaction est la plus spontanée pour **X** = F. Si nous négligeons les contributions entropiques, nous devons montrer que c'est pour le fluor que cette réaction est la plus exothermique.

L'une des contributions à l'enthalpie de réaction est la conversion de $\frac{1}{2}\mathbf{X_2}$ en $\mathbf{X^-}$. Bien que l'affinité électronique du fluor soit inférieure à celle du chlore, cette étape est plus exothermique pour **X** = F que pour **X** = Cl parce que l'enthalpie de liaison de F_2 est plus faible que celle de Cl_2. Cependant, ce sont les enthalpies réticulaires qui jouent le rôle principal. Dans la conversion de **MX** en $\mathbf{MX_2}$, la charge du cation augmente de **+1** à **+2**, et par conséquent l'enthalpie réticulaire augmente. Mais lorsque le rayon de l'anion augmente, cette différence entre les deux enthalpies réticulaires diminue et la contribution exothermique à la réaction globale diminue aussi. Par conséquent, l'enthalpie réticulaire et l'enthalpie de formation de $\mathbf{X^-}$ conduisent toutes deux à une réaction moins

[13] Les degrés d'oxydation et les nombres d'oxydation sont présentés au paragraphe 3.1 ; ils doivent déjà être familiers depuis les cours de chimie élémentaire. Pour les espèces monoatomiques, le degré d'oxydation est égal à la charge.

Éléments sous droits d'auteur

exothermique lorsque l'halogène passe de F à I. Si les facteurs entropiques sont similaires, nous prévoyons que la stabilité thermodynamique de **MX** par rapport à $\mathbf{MX_2}$ augmente lorsqu'on passe de **X** = F à **X** = I dans le Groupe 17/VII.

Les cations de degré d'oxydation élevé sont stabilisés par les petits anions.

(c) Solubilité

Les enthalpies réticulaires jouent un rôle pour la solubilité, mais il beaucoup plus difficile à analyser que pour les réactions. Une règle générale assez largement suivie est que les composés qui contiennent des ions de rayons très différents sont en général solubles dans l'eau. Inversement, les sels les moins solubles dans l'eau sont ceux dont les ions ont des rayons similaires. Donc, en général, *la différence de taille favorise la solubilité dans l'eau*. On trouve expérimentalement qu'un composé ionique **MX** a tendance à être le plus soluble dans l'eau si le rayon de $\mathbf{M^+}$ est inférieur d'environ **0,8 Å** à celui de $\mathbf{X^-}$.

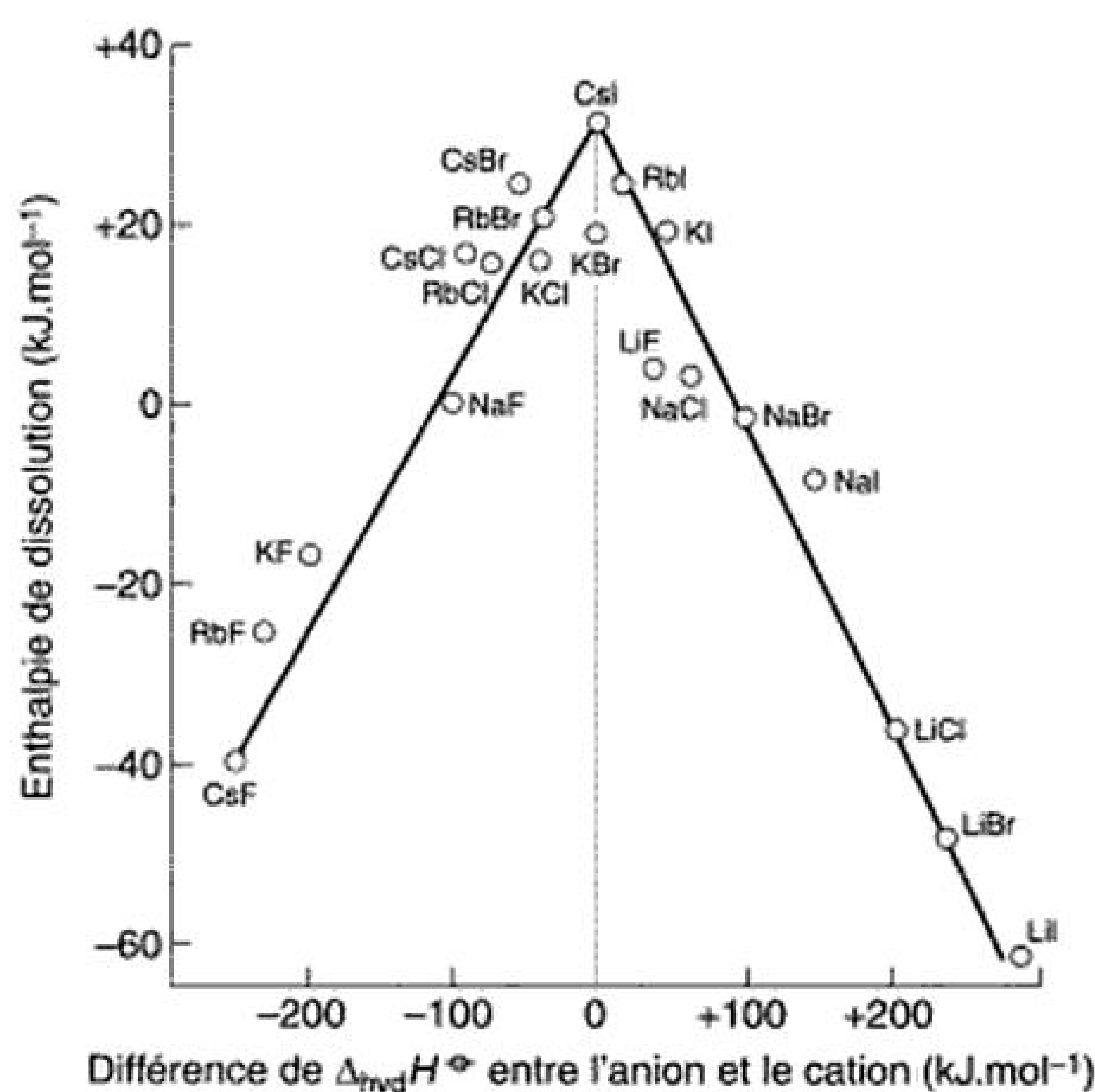
Deux séries bien connues de composés illustrent cette tendance. En analyse gravimétrique, on utilise Ba^{2+} pour précipiter SO_4^{2-}, et les solubilités des sulfates du Groupe 2 diminuent de $MgSO_4$ à $BaSO_4$. En revanche, la solubilité des hydroxydes des métaux alcalino-terreux augmentent en descendant dans le groupe : $Mg(OH)_2$ est le « lait de magnésie » peu soluble mais $Ba(OH)_2$ est utilisé comme hydroxyde soluble pour préparer des solutions de OH^-. Le premier cas montre que la précipitation d'un gros anion nécessite un gros cation. Le second cas montre que la précipitation d'un petit anion nécessite un petit cation.

Avant d'essayer de rationaliser ces observations, nous devons remarquer que la solubilité d'un composé ionique dépend de l'enthalpie libre du processus



$$\mathbf{MX(s) \longrightarrow M^+(aq) + X^-(aq)}$$

Dans ce processus, les interactions responsables de l'énergie réticulaire de **MX** sont remplacées par l'hydratation (et par la solvatation en général) des ions. Cependant, l'équilibre exact entre les effets enthalpiques et les effets entropiques est délicat et difficile à attribuer, en particulier parce que la variation d'entropie dépend aussi du degré d'ordre des molécules du solvant provoqué par la présence du soluté dissous. Les données de la figure 2.28 suggèrent que les considérations d'enthalpie sont importantes au moins dans certains cas, parce que le graphe montre qu'il y a une corrélation entre l'enthalpie de



2.28 Corrélation entre les enthalpies de dissolution des halogénures et les différences d'enthalpie d'hydratation des ions. La dissolution est d'autant plus exothermique que la différence est grande.

Éléments sous droits d'auteur

dissolution d'un sel et la différence des enthalpies d'hydratation des deux ions. Si le cation a une enthalpie d'hydratation plus grande que celle de son partenaire anionique (ce qui reflète leur différence de taille) ou vice-versa, la dissolution du sel est exothermique (ce qui indique que l'équilibre est favorable à la dissolution).

On peut expliquer la variation d'enthalpie en utilisant le modèle ionique. L'enthalpie réticulaire est inversement proportionnelle à la distance entre les ions :

$$\Delta H_L^\circ \propto \frac{1}{r_+ + r_-} \quad (12a)$$

alors que l'enthalpie d'hydratation est la somme des contributions des ions isolés :

$$\Delta_{hyd} H^\circ \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \quad (12b)$$

Si le rayon de l'un des ions est petit, le terme d'enthalpie d'hydratation de cet ion sera grand. Cependant, dans l'expression de l'enthalpie réticulaire, un petit ion ne peut pas à lui seul rendre petit le dénominateur. Ainsi, un petit ion peut provoquer une enthalpie d'hydratation élevée mais pas nécessairement une enthalpie réticulaire élevée, et par conséquent une asymétrie de taille des ions peut conduire à une dissolution exothermique. Cependant, si les deux ions sont petits, l'enthalpie réticulaire et l'enthalpie d'hydratation peuvent être toutes deux grandes, et la dissolution peut ne pas être très exothermique.

Les composés qui contiennent des ions de rayons très différents sont en général solubles dans l'eau. Inversement, les sels les moins solubles dans l'eau sont ceux dont les ions ont des rayons similaires.

Exemple 2.8 Expliquer les variations de solubilité des composés du bloc *d*

Comment varie la solubilité des carbonates des métaux du Groupe 2 ?

Réponse L'anion CO_3^{2-} a un grand rayon et le même type de charge (2) que les cations M^{2+} des éléments du Groupe 2. On prévoit que la carbonate le moins soluble du groupe est celui du cation le plus gros, Ra^{2+}. On s'attend à ce que le plus soluble soit celui du cation le plus petit, Mg^{2+} (le béryllium forme des liaisons trop covalentes pour être inclus dans cette analyse). Bien que le carbonate de magnésium soit plus soluble que le carbonate de radium, il reste très peu soluble : son produit de solubilité n'est que de 3×10^{-8}.

Autotest 2.8 Quel est le sel le plus soluble dans l'eau, $NaClO_4$ ou $KClO_4$?

Éléments sous droits d'auteur

Pour en savoir plus

Voici quelques textes élémentaires de chimie inorganique du solide qui sont à peu près du niveau de ce texte :

U. Müller, *Inorganic structural chemistry*. Wiley, New-York (1993). Les chapitres 1 à 5 présentent les structures prototypes et la liaison des solides ioniques.

D.M. Adams, *Inorganic solids*. Wiley, New-York (1974).

A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*. Wiley, New-York (1984).

M.F.C. Ladd, *Chemical bonding in solids and fluids*. Ellis Harwood (1994).

P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press (1987).

M.F.C. Ladd, *Structure and bonding in solid state chemistry*. Wiley, New-York (1979)

L'ouvrage de référence standard qui relève les structures d'un nombre énorme de corps simples et de composés est :

A.F. Wells, *structural inorganic chemistry*. Clarendon Press, Oxford (1985).

Deux textes très utiles d'introduction à l'application des raisonnements thermodynamiques à la chimie inorganique sont :

W.E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).

D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).

Et d'autres ouvrages intéressants :

J.K. Burdett, *Chemical bonding in solids*. Oxford University Press (1995).

P.A. Cox, *Transition metal oxides*. Oxford University Press (1992).

Exercices

2.1 Parmi ces schémas de groupes répétitifs de plans compacts, lesquels ne peuvent pas engendrer des réseaux compacts ?
(a) **ABCABC...** ; (b) **ABAC...** ; (c) **ABBA...** ; (d) **ABCBC...** ; (e) **ABABC...** ; (f) **ABCCB...**

2.2 Dessinez une couche compacte de sphères. Dans cette couche, indiquez les positions des centres des atomes de la couche B par le symbole ⊗ et les positions des centres des atomes de la couche C d'un réseau cfc par le symbole ○.

2.3 (a) Faites la distinction entre les termes allotrope et polytype.
(b) Donnez un exemple de chaque.

2.4 L'alliage interstitiel carbure de tungstène, WC, a la structure du sel gemme. Décrivez-le en termes de trous d'une structure compacte.

2.5 Selon la température, RbCl peut avoir la structure du sel gemme ou celle du chlorure de césium. (a) Quelles sont les coordinences du cation et de l'anion dans ces deux structures ? (b) Dans laquelle de ces structures Rb a-t-il le rayon apparent le plus grand ?

2.6 La structure de ReO_3 est cubique avec Re aux sommets de la maille élémentaire et un atome O sur chaque arête de la maille à mi-chemin entre les atomes Re. Dessinez cette maille élémentaire et déterminez (a) la coordinence du cation et de l'anion et (b) l'identité du type de structure qu'on obtiendrait en plaçant un cation au centre de la structure de ReO_3.

2.7 Schématisez les blocs *s* et *p* du tableau périodique et marquez les cases des éléments qui fournissent des cations et des anions monoatomiques aux solides qui sont bien décrits par le modèle ionique. Identifiez ces éléments.

2.8 Considérez la structure du sel gemme. (a) Quelles sont les coordinences du cation et de l'anion ; (b) Combien y a-t-il d'ions Na^+ qui sont voisins de second rang d'un ion Na^+ ? (c) Indiquez le plan le plus compact d'ions Cl^-. (Indication : ce plan hexagonal est perpendiculaire à un axe d'ordre trois.)

2.9 Considérez la structure du chlorure de césium. (a) Quelle est la coordinence du cation et de l'anion ? (b) Combien y a-t-il d'ions Cs^+ qui sont voisins de second rang d'un ion Cs^+ ?

2.10 (a) Combien y a-t-il d'ions Cs^+ et d'ions Cl^- dans la maille élémentaire de CsCl ? (b) Combien y a-t-il d'ions Zn^{2+} et d'ions S^{2-} dans la maille élémentaire de la sphalérite ?

2.11 Confirmez que dans le rutile (TiO_2, figure 2.16) la stœchiométrie correspond à la structure.

2.12 La figure 2.17 montre la structure de la pérovskite $CaTiO_3$. Confirmez que cette stœchiométrie correspond à la structure.

2.13 Imaginez la construction d'une structure $\mathbf{MX_2}$ à partir de la structure cc de CsCl en enlevant la moitié des ions Cs^+ pour laisser une coordination tétraédrique autour de chaque Cl^-. Quelle est la nature de cette structure ?

2.14 Étant donné les longueurs du côté de la maille élémentaire de ces composés qui cristallisent dans la structure du sel gemme, déterminez les rayons des cations : MgSe (**5,45 Å**), CaSe (**5,91 Å**), SrSe (**6,23 Å**), BaSe (**6,62 Å**). (Pour déterminer le rayon de Se^{2-}, supposez que les ions Se^{2-} sont en contact dans MgSe.)

2.15 Utilisez la carte de structure de la figure 2.22 pour prédire les coordinences des cations et des anions de (a) LiF, (b) RbBr, (c) SrS et (d) BeO. Les coordinences observées sont (**6,6**) pour LiF, RbBr et SrS et (**4,4**) pour BeO. Proposez une explication pour les désaccords.

2.16 (a) Calculez l'enthalpie de formation du composé hypothétique KF_2 en supposant une structure CaF_2. Utilisez l'équation de Born-Mayer pour obtenir l'enthalpie réticulaire et calculez le rayon de K par extrapolation des tendances du tableau 2.4. On peut trouver les enthalpies d'ionisation et les enthalpies de capture d'électron dans les tableaux 1.6 et 1.7. (b) Quel est le facteur qui empêche la formation de ce composé malgré une enthalpie réticulaire favorable ?

Éléments sous droits d'auteur

2.17 L'attraction coulombienne entre les cations et les anions voisins immédiats explique l'essentiel de l'enthalpie réticulaire d'un composé ionique. En gardant ce fait en mémoire, estimez l'ordre croissant des enthalpies réticulaires des solides suivants qui cristallisent tous dans la structure du sel gemme : (a) MgO, (b) NaCl, (c) LiF. expliquez votre raisonnement.

2.18 Quel est le composé de ces couples isostructuraux dont la température de décomposition est probablement la plus basse ? Expliquez votre raisonnement. (a) $MgCO_3$ et $CaCO_3$ (produits de décomposition **MO** + CO_2). (b) CsI_3 et $N(CH_3)_4I_3$ (les deux composés contiennent I_3^- ; produits de décomposition **MI** + I_2 ; le rayon de $N(CH_3)_4^+$ est beaucoup plus grand que celui de Cs^+).

2.19 Quel membre de chaque couple est vraisemblablement le plus soluble dans l'eau : (a) $SrSO_4$ ou $MgSO_4$. (b) NaF ou $NaBF_4$?

Problèmes

2.1 Dans la structure de MoS_2, les atomes S sont disposés en couches compactes qui se répètent selon le schéma **AAA**.... Les atomes Mo occupent les trous avec une coordinence **6**. Montrez que chaque atome Mo est entouré d'un prisme triangulaire d'atomes S.

2.2 Montrez que la fraction maximum du volume disponible occupé par des sphères dures dans les divers réseaux est (a) cubique simple : **0,52** ; (b) cc : **0,68** ; (c) cfc : **0,74**.

2.3 Le degré d'oxydation habituel d'un métal alcalino-terreux est **+2**. En utilisant l'équation de Born-Mayer pour l'enthalpie réticulaire et un cycle de Born-Haber, montrez que CaCl est un composé exothermique. Utilisez une analogie convenable pour estimer le rayon ionique de Ca^+. L'enthalpie de sublimation de Ca(s) est **176 kJ.mol⁻¹**. Montrez qu'on peut trouver une explication de la non-existence de CaCl dans la variation d'enthalpie de la réaction



$$2\ CaCl(s) \longrightarrow Ca(s) + CaCl_2(s)$$

2.4 Pour une structure compacte (comme celle de Xe solide, F = **−112°C**), donnez le nombre de voisins immédiats, le nombre de trous tétraédriques par atome et le nombre de trous octaédriques par atome.

2.5 Recommandez un cation spécifique pour la précipitation quantitative de l'ion carbonate dans l'eau. Justifiez votre recommandation.

2.6 Le sodium métallique adopte une structure cubique centrée à **25°C** sous **1 atm**. La masse volumique du sodium dans ces conditions est **0,97 g.cm⁻³**. Quelle est la longueur de l'arête de la maille ?

2.7 Si vous cherchez le rayon ionique de Na^+ dans une table de rayons ioniques, vous trouvez plusieurs valeurs. Ce n'est pas parce que des scientifiques différents utilisent des moyens différents pour estimer les rayons ioniques, c'est dû à une raison plus fondamentale. Expliquez.

2.8 Il existe deux variétés allotropiques courantes du sulfure de zinc : cubique et hexagonale. En vous fondant uniquement sur une analyse des constantes de Madelung, prédisez la variété allotropique la plus stable. Supposez que les distances Zn–S des deux variétés allotropiques sont identiques.

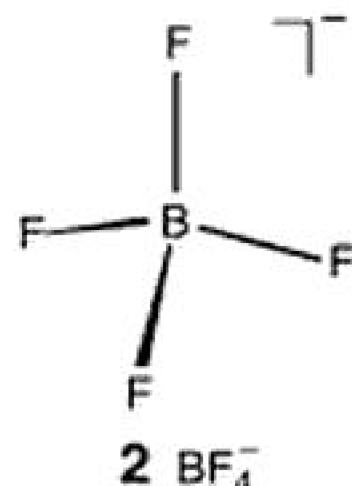
2.9 (a) Expliquez pourquoi les calculs d'enthalpie réticulaire fondés sur l'équation de Born-Mayer correspondent aux valeurs expérimentales à **1 %** près pour LiCl mais seulement à **10 %** près pour AgCl. Les deux composés ont la structure du sel gemme. (b) Choisissez une paire de composés contenant deux ions 2+ qui présentent le même comportement.

Éléments sous droits d'auteur

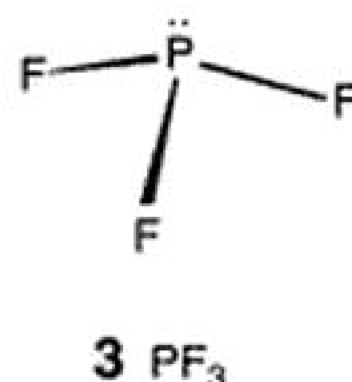
image
not
available

l'espèce, mais seulement le schéma des liaisons et des doublets libres : elle montre la topologie des enchaînements et non la géométrie de la molécule. Par exemple, l'ion BF_4^- n'est pas plan mais est en réalité tétraédrique (**2**), et PF_3 est une pyramide triangulaire (**3**).

Une liaison covalente est un doublet électronique partagé ; les atomes partagent des doublets électroniques pour acquérir un octet d'électrons de valence.



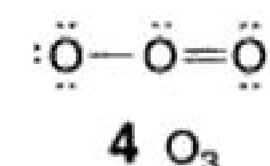
2 BF_4^-



3 PF_3

(a) Résonance

La représentation d'une molécule par une structure de Lewis unique est souvent inadéquate. La structure de Lewis de O_3 (**4**), par exemple, suggère de façon incorrecte que les liaisons OO sont différentes, alors qu'elles ont en fait la même longueur (**1,28 Å**), intermédiaire entre celle d'une liaison simple O–O (**1,48 Å**) et d'une double liaison O=O (**1,21 Å**). Ce défaut de la description de Lewis est surmonté grâce au concept de **résonance**, dans lequel on considère la structure réelle de la molécule comme une superposition de toutes les structures de Lewis possibles qui correspondent à une disposition donnée des atomes.



4 O_3

On indique la résonance par une flèche à deux pointes :



Il s'agit d'un *mélange* de ces structures, et non d'une alternance entre ces structures. En termes de mécanique quantique, la distribution électronique de chaque structure est représentée par une fonction d'onde, et la fonction d'onde réelle φ de la molécule est la superposition des fonctions individuelles de toutes les structures[1] :

$$\psi = \psi\,(\mathrm{O{-}O{=}O}) + \psi\,(\mathrm{O{=}O{-}O})$$

La première de ces fonctions d'onde, par exemple, représente une distribution électronique où il y a une double liaison entre les deux atomes de droite de O_3. La fonction d'onde est écrite comme une superposition des deux structures avec une contribution égale de chacune d'elles parce qu'elles ont des énergies identiques. Ce mélange de deux — ou plus — structures de Lewis est appelé **hybride de résonance**. Remarquez que la résonance se produit entre des structures qui ne diffèrent que par la répartition des électrons ; la résonance ne se produit pas entre des structures où les atomes eux-mêmes sont dans des positions différentes. Par exemple, il n'y a pas de résonance antre SOO et OSO.

La résonance a deux effets principaux :

1 La résonance fait la moyenne des caractéristiques des liaisons sur toute la molécule.

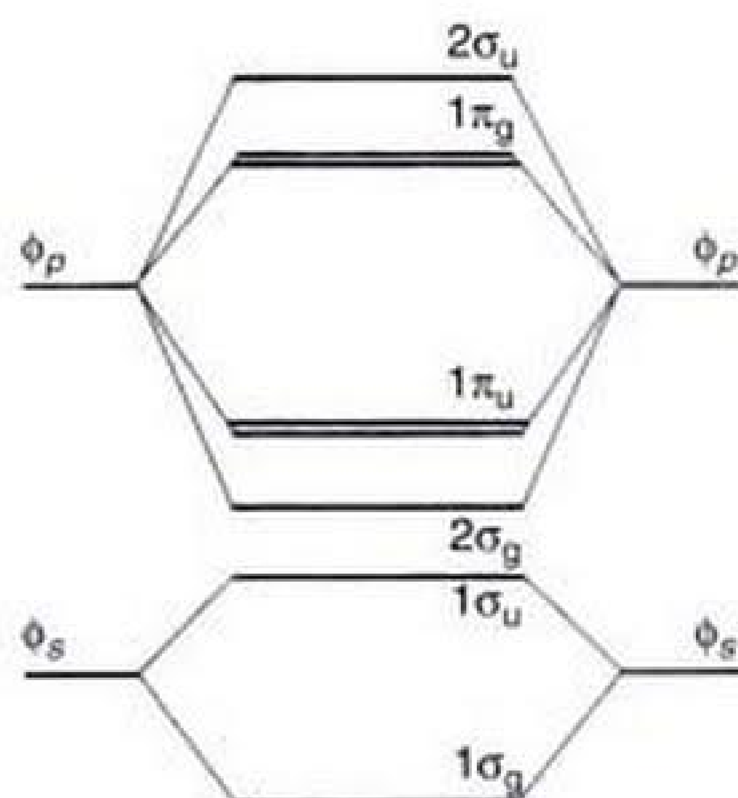
2 L'énergie d'un hybride de résonance est inférieure à celle de chacune des structures contributives.

L'énergie de l'hybride de résonance de O_3, par exemple, est inférieure à celle de chacune des deux structures isolées. La résonance est la plus importante lorsqu'on peut écrire plusieurs structures de même énergie pour décrire la molécule, comme c'est le cas ici. Dans ces cas-là, toutes les structures de même énergie contribuent également à la structure globale.

---

[1] Cette fonction d'onde n'est pas normalisée. Nous omettrons souvent les constantes de normalisation des combinaisons linéaires pour clarifier leur structure. Les fonctions d'onde elles-mêmes sont formulées selon la théorie de la liaison de valence que nous décrivons plus loin.

Éléments sous droits d'auteur



3.14 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires de la fin de la Période 2. Ce diagramme peut être utilisé pour les molécules O_2 et F_2.

desquelles on peut construire des orbitales moléculaires utiles. Pour les molécules diatomiques de la Période 2, l'ensemble minimum de base est constitué d'une orbitale *s* de valence et de trois orbitales *p* de valence sur chaque atome, soit en tout huit orbitales atomiques. Comme on l'a remarqué précédemment, on peut utiliser *N* orbitales atomiques pour construire *N* orbitales moléculaires. Nous allons montrer maintenant comment on utilise l'ensemble minimum de base de huit orbitales atomiques de valence (quatre par atome) pour construire huit orbitales moléculaires. Nous utiliserons ensuite le principe de Pauli pour prédire les configurations électroniques à l'état fondamental des molécules.

Les énergies des orbitales atomiques qui consituent l'ensemble de base sont figurées des deux côtés du diagramme des orbitales moléculaires de la figure 3.14. Nous pouvons former des **orbitales** σ par recouvrement d'orbitales atomiques qui présentent une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire, qui est par convention l'axe *z*. La notation σ signifie que l'orbitale est de symétrie cylindrique. Les orbitales des figures 3.9 et 3.10 sont des orbitales σ. Les orbitales atomiques qui peuvent former des orbitales σ sont les orbitales **2*s*** et **2p_z** des deux atomes, comme le montre la figure 3.15. À partir de ces quatre orbitales (les orbitales **2*s*** et **2p_z** de l'atome **A** et les orbitales correspondantes de l'atome **B**) de symétrie cylindrique, nous pouvons construire quatre orbitales moléculaires σ. Deux de ces orbitales moléculaires seront liantes et deux seront antiliantes. Leurs énergies ressembleront à celles de la figure 3.14, mais il est difficile de prédire l'emplacement précis des deux orbitales centrales : les orbitales sont notées 1σ, 2σ,... en partant de l'orbitale de plus basse énergie.

Les deux orbitales 2*p* restantes de chaque atome, qui possèdent un plan nodal contenant l'axe *z*, se recouvrent pour donner des **orbitales** π (figure 3.16). Des orbitales π liantes et antiliantes se forment par recouvrement des deux orbitales p_x d'une part et des deux orbitales p_y d'autre part. Ce schéma de recouvrement donne les deux couples de niveaux d'énergie doublement dégénérés de la figure 3.14.

La procédure que nous avons adoptée pour décrire les molécules diatomiques par les orbitales moléculaires peut être résumée ainsi :

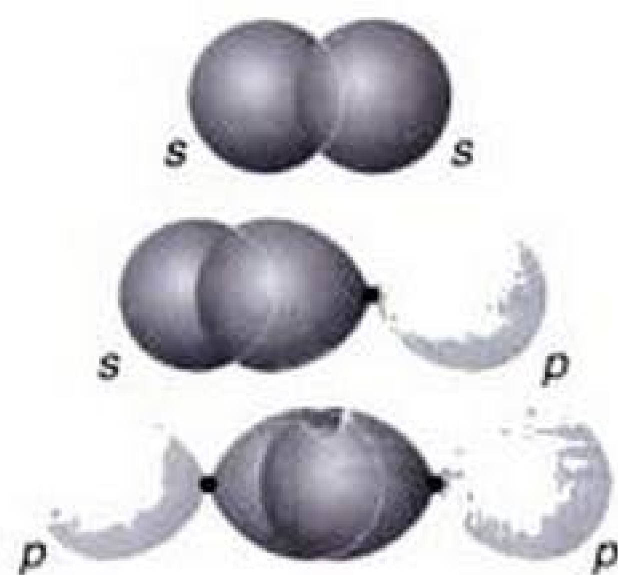
1 À partir d'un ensemble de base de *N* orbitales atomiques, on construit *N* orbitales moléculaires. Dans la Période 2, ***N* = 8**.

2 Les huit orbitales peuvent être classées par symétrie en deux ensembles : il y a quatre orbitales σ et quatre orbitales π.

3 Les quatre orbitales π forment un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliantes.

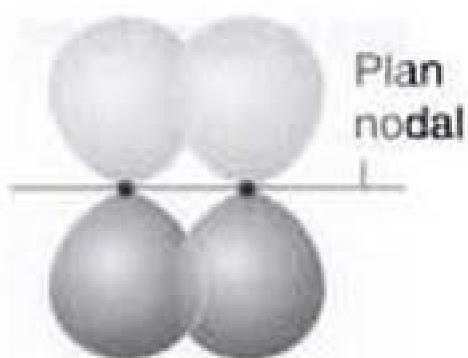
4 Les quatre orbitales σ couvrent un domaine d'énergie étendu, l'une d'elles étant fortement liante, une autre fortement antiliante, les deux orbitales σ restantes se trouvant entre ces deux extrêmes.

5 Pour établir l'emplacement réel des niveaux d'énergie, il faut utiliser la spectroscopie d'absorption électronique, la spectroscopie photoélectronique ou des calculs détaillés.



3.15 On peut former des orbitales σ de plusieurs façons : (a) recouvrement *s-s* ; (b) recouvrement *s-p* ; (c) recouvrement *p-p*, les orbitales *p* étant dirigées dans chaque cas selon l'axe internucléaire.

La spectroscopie photoélectronique et un traitement informatique précis (la solution numérique de l'équation de Schrödinger pour les molécules) permettent de construire les schémas d'énergie des orbitales de la figure 3.17. Comme nous pouvons le voir, la disposition des orbitales de Li_2 à N_2 est celui de la figure 3.17, alors que pour O_2 et F_2 l'ordre des orbitales 2σ et 1π est inversé et la disposition est celle de la figure 3.14. L'inversion de l'ordre peut être reliée à la séparation croissante des orbitales 2*s* et 2*p* qui se produit lorsqu'on se déplace vers la droite de la Période 2. Un principe général de la mécanique quantique dit que le mélange des fonctions d'onde est d'autant plus complet que leurs énergies sont proches. Par conséquent, lorsque la différence d'énergie entre *s* et *p* augmente, les orbitales moléculaires ressemblent de plus en plus à des orbitales *s* pures et *p* pures. Si cette différence est faible, chaque orbitale moléculaire est un mélange plus important du caractère *s* et *p* de chaque atome.



3.16 Deux orbitales *p* peuvent se recouvrir pour donner une orbitale π. L'orbitale possède un plan nodal contenant l'axe internucléaire : le dessin montre ce plan par la tranche.

Si nous considérons des espèces qui contiennent deux atomes voisins du bloc *d*, comme Hg_2^{2-} et $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$, nous devons prendre en compte la possibilité de former des liaisons entre les orbitales *d*. L'orbitale d_{z^2} possède une symétrie cylindrique par rapport à l'axe (*z*) internucléaire et peut donc contribuer aux orbitales σ formées à partir des orbitales *s* et p_z. Les orbitales d_{yz} et d_{zx} ressemblent toutes deux aux orbitales *p* si on les

Éléments sous droits d'auteur

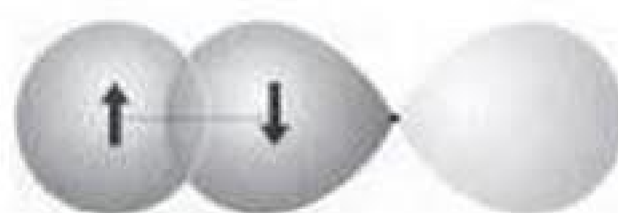
image
not
available

3.5 Molécules diatomiques homonucléaires

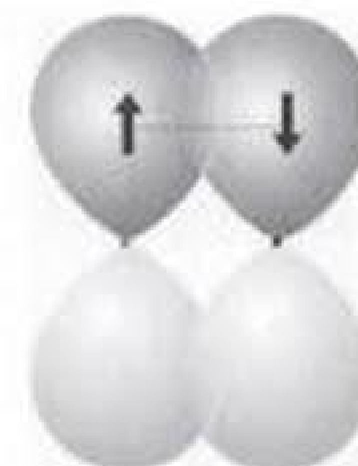
On peut apppliquer la même description à des molécules plus complexes, comme les **molécules diatomiques homonucléaires** qui sont des molécules diatomiques constituées d'atomes du même élément. L'azote N_2 en est un exemple. Pour construire la description de N_2 selon la liaison de valence, nous considérons la configuration de la couche de valence de chaque atome, soit, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.7, N $\mathbf{2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1}$. On prend conventionnellement l'axe internucléaire pour axe z, et nous pouvons imaginer que l'orbitale $\mathbf{2p_z}$ de l'un des atomes pointe vers l'orbitale $\mathbf{2p_z}$ de l'autre atome (figure 3.5), les orbitales $\mathbf{2p_x}$ et $\mathbf{2p_y}$ étant perpendiculaires à cet axe. La liaison σ se forme donc par appariement des spins entre les deux électrons des deux orbitales $\mathbf{2p_z}$ opposées. Sa fonction d'onde spatiale est toujours donnée par l'équation 3, mais maintenant $\phi_{\mathbf{A}}$ et $\phi_{\mathbf{B}}$ concernent les deux orbitales $\mathbf{2p_z}$.

Les deux orbitales $2p$ restantes ne peuvent pas fusionner pour donner des liaisons σ, car elles ne possèdent pas de symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire. En revanche, leurs électrons fusionnent pour former deux **liaisons** π. Une liaison π se forme par l'appariement des spins des électrons de deux orbitales p qui se rapprochent latéralement. (figure 3.5). La liaison est nommée ainsi parce que, si on la regarde selon l'axe internucléaire, elle ressemble à un doublet électronique dans une orbitale p. Plus précisément, un électron dans une liaison π a une unité de moment orbital angulaire par rapport à l'axe internucléaire.

Il y a deux liaisons π dans N_2, l'une formée par l'appariement des spins des deux orbitales $\mathbf{2p_x}$ voisines, l'autre par l'appariement des spins des deux orbitales $\mathbf{2p_y}$ voisines. Le diagramme de liaison global de N_2 comporte donc une liaison σ et deux liaisons π (figure 3.6), ce qui est conforme à la structure de Lewis **:N≡N :** de l'azote.

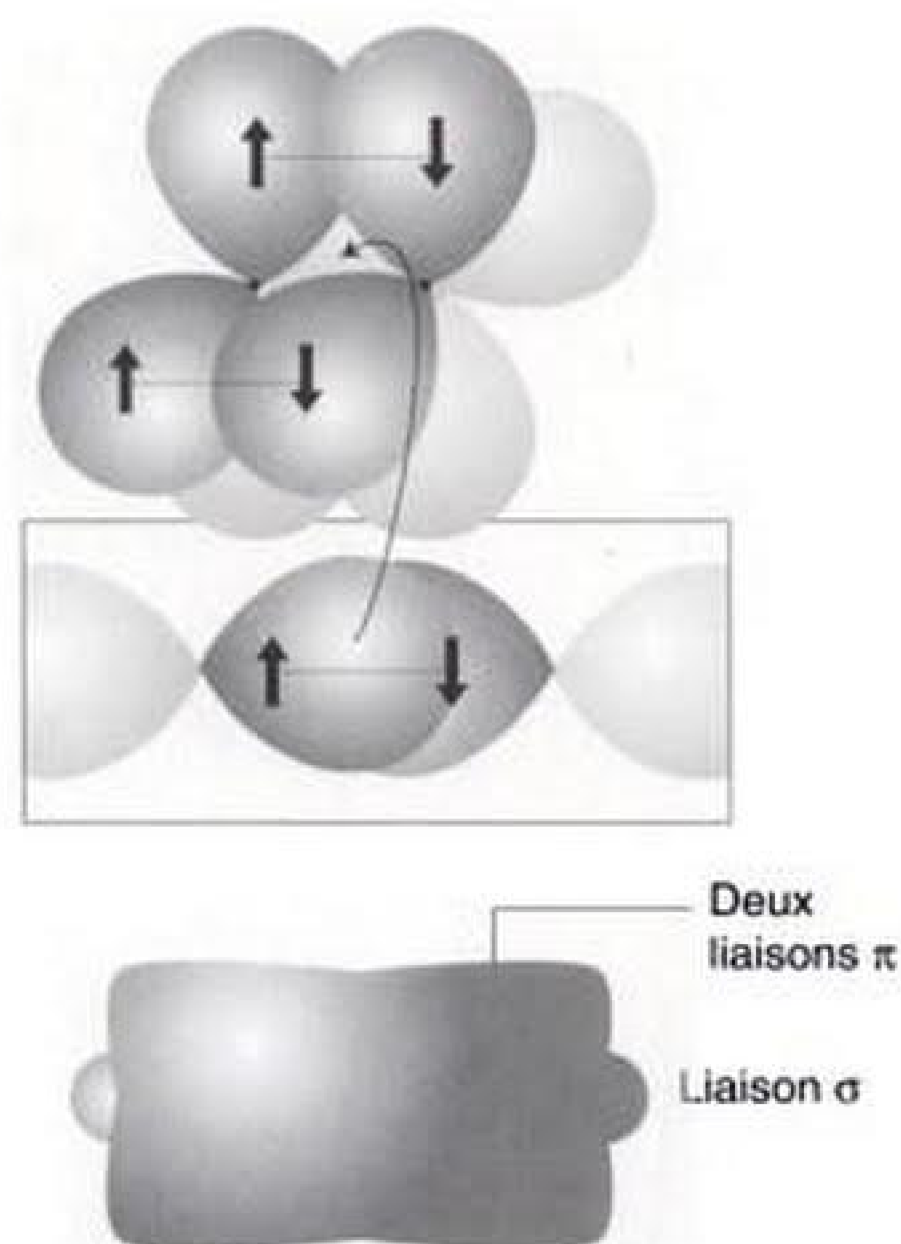


3.4 Selon la théorie de la liaison de valence, la formation d'une liaison σ est due à l'appariement des électrons de deux orbitales atomiques et au recouvrement de ces dernières.



3.5 Selon la théorie de la liaison de valence, la liaison π est due à l'appariement de deux électrons célibataires de deux orbitales voisines et au recouvrement de ces orbitales.

Dans la description d'une molécule diatomique selon la théorie de la liaison de valence, les électrons des orbitales atomiques de même symétrie appartenant aux atomes voisins s'apparient pour former des liaisons σ et π.



3.6 Description selon la liaison de valence de l'azote, où deux électrons forment une liaison σ et où les deux autres paires forment des liaisons π. Dans les molécules linéaires, où les axes x et y ne sont pas précisés, la densité électronique des liaisons π possède une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire.

3.6 Molécules polyatomiques

Chaque liaison σ d'une molécule polyatomique se forme par l'appariement d'électrons d'orbitales atomiques voisines de symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire concerné. De même, les liaisons π se forment par l'appariement d'électrons qui occupent des orbitales atomiques voisines ayant la symétrie requise.

Considérons la description de H_2O selon la liaison de valence. La configuration électronique de la couche de valence de l'atome O est $\mathbf{2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1}$. Chacun des deux électrons non appariés des orbitales O**2p** peut s'apparier avec un électron d'une orbitale H**1s**, et chaque combinaison donne naissance à une liaison σ (chaque liaison a une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire O—H concerné). Comme les orbitales $\mathbf{2p_x}$ et $\mathbf{2p_y}$ sont perpendiculaires, les deux liaisons σ sont perpendiculaires (figure 3.7). Nous pouvons donc prédire que la molécule H_2O doit être coudée, ce qui est le cas. Cependant, la théorie prévoit un angle de **90°** alors que l'angle de liaison réel est de **104,5°**. De même, pour prédire la structure de la molécule d'ammoniac, nous commençons par remarquer que la configuration de la couche de valence de l'atome N donnée plus haut

Éléments sous droits d'auteur

image
not
available

image
not
available

quelquefois certains concepts de la liaison de valence dans les discussions qualitatives. Nous commençons par examiner les molécules et les ions diatomiques homonucléaires. Les concepts développés pour ces espèces sont aisément étendus aux **molécules diatomiques hétéronucléaires**, constituées d'atomes d'éléments diférents. On peut aussi les étendre, comme nous le verrons plus tard, aux molécules polyatomiques et aux solides constitués de nombres énormes d'atomes et d'ions. Dans certaines parties de ce paragraphe, nous introduirons dans la discussion des fragments moléculaires, comme le groupe diatomique SF de la molécule SF_6 ou le groupe diatomique OO de H_2O_2, parce que des concepts similaires s'appliquent aussi aux paires d'atomes liés faisant partie de molécules plus grandes.

(a) Les approximations de la théorie

Comme pour la description des structures électroniques des atomes, nous commençons par l'**approximation orbitalaire**, qui suppose que la fonction d'onde Ψ des N électrons de la molécule peut s'écrire sous forme du produit de N fonctions d'onde monoélectroniques ψ : $\Psi = (1)\,\psi(2)...\,\psi(N)$. Cette expression signifie que l'électron 1 est décrit par la fonction d'onde $\psi(1)$, l'électron 2 par la fonction d'onde $\psi(2)$, et ainsi de suite. Ces fonctions d'onde monoélectroniques sont les **orbitales moléculaires** de la théorie. Comme pour les atomes, le carré d'une fonction d'onde monoélectronique donne la distribution de la probabilité de cet électron dans la molécule : l'électron de l'orbitale moléculaire se trouvera plus probablement là où l'orbitale a une grande amplitude et ne se trouvera jamais sur l'un de ses nœuds.

L'approximation suivante provient de la constatation que, lorsqu'un électron est proche du noyau d'un atome, sa fonction d'onde ressemble de très près à une orbitale atomique de cet atome. Par exemple, lorsqu'un électron est proche du noyau d'un atome H d'une molécule, sa fonction d'onde est semblable à l'orbitale 1*s* de cet atome. Nous pouvons donc penser qu'on obtient une approximation raisonnable de l'orbitale moléculaire en superposant les orbitales atomiques apportées par chaque atome. Ce modèle de l'orbitale moléculaire construit à partir des orbitales atomiques concernées est l'approximation par **combinaison linéaire d'orbitales atomiques** (LCAO : linear combination of atomic orbitals). Une « combinaison linéaire » est une somme pondérée.

Dans la forme la plus élémentaire de la théorie des OM, seules les orbitales atomiques de la couche de valence sont utilisées pour former les orbitales moléculaires. Ainsi, les orbitales moléculaires de la molécule H_2 sont construites en première approximation en utilisant deux orbitales H1*s*, une de chaque atome :

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \tag{5}$$

Dans ce cas, l'**ensemble de base**, les orbitales atomiques ϕ à partir desquelles est construite l'orbitale moléculaire, est constitué de deux orbitales H1*s*, l'une de l'atome A et l'autre de l'atome B. Les coefficients c de la combinaison linéaire indiquent l'importance de la contribution de chaque orbitale atomique à l'orbitale moléculaire : plus la valeur de c^2 est élevée, plus la contribution de cette orbitale à l'orbitale moléculaire est importante.

La combinaison linéaire qui donne l'énergie la plus faible de la molécule H_2 contient des contributions égales des deux orbitales 1*s* ($c_A^2 = c_B^2$). La probabilité de présence des électrons de cette orbitale est la même au voisinage des deux noyaux. Plus précisément, les coefficients sont $\boldsymbol{c_A = c_B = 1}$, et

$$\psi_+ = \phi_A + \phi_B \tag{6}$$

La combinaison qui correspond à l'énergie immédiatement supérieure de la molécule H_2 contient aussi des contributions égales des deux orbitales H1*s* ($c_A^2 = c_B^2$), mais les coefficients sont de signe opposé ($\boldsymbol{c_A = +1}$, $\boldsymbol{c_B = -1}$) :

$$\psi_- = \phi_A - \phi_B \tag{7}$$

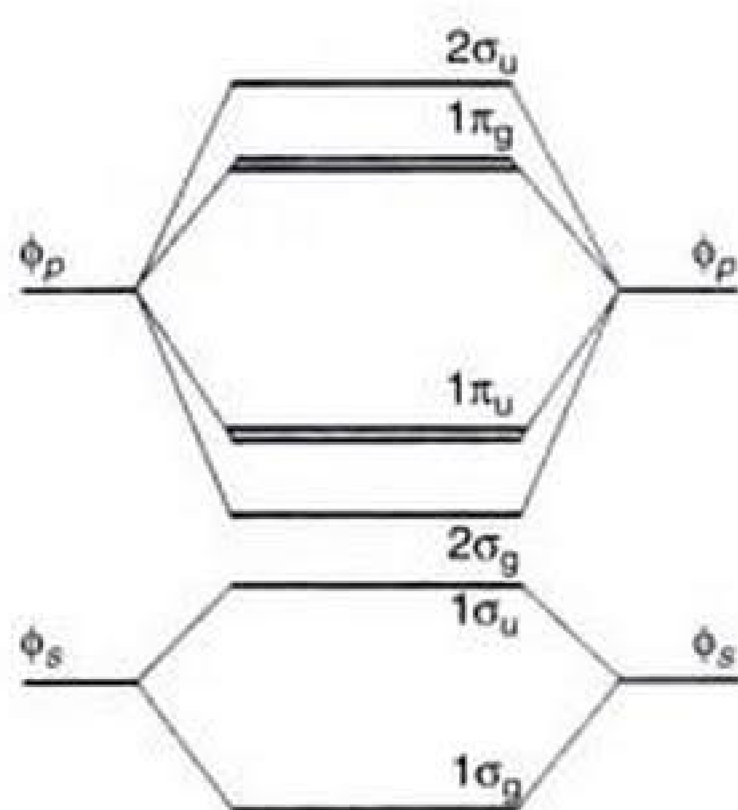
Les signes relatifs des coefficients de LCAO jouent un rôle très important dans la détermination des énergies des orbitales. Comme nous le verrons, les signes relatifs déterminent si les orbitales atomiques interfèrent de façon constructive ou de façon destructive dans les différentes régions de la molécule et donc si elles conduisent à l'accumulation ou à la réduction de la densité électronique dans ces régions.

Éléments sous droits d'auteur

image
not
available

image
not
available

image
not
available

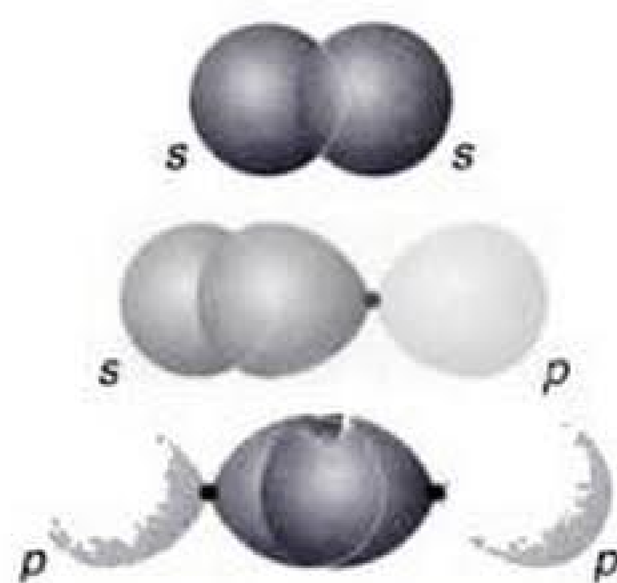


3.14 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires de la fin de la Période 2. Ce diagramme peut être utilisé pour les molécules O_2 et F_2.

desquelles on peut construire des orbitales moléculaires utiles. Pour les molécules diatomiques de la Période 2, l'ensemble minimum de base est constitué d'une orbitale *s* de valence et de trois orbitales *p* de valence sur chaque atome, soit en tout huit orbitales atomiques. Comme on l'a remarqué précédemment, on peut utiliser *N* orbitales atomiques pour construire *N* orbitales moléculaires. Nous allons montrer maintenant comment on utilise l'ensemble minimum de base de huit orbitales atomiques de valence (quatre par atome) pour construire huit orbitales moléculaires. Nous utiliserons ensuite le principe de Pauli pour prédire les configurations électroniques à l'état fondamental des molécules.

Les énergies des orbitales atomiques qui consituent l'ensemble de base sont figurées des deux côtés du diagramme des orbitales moléculaires de la figure 3.14. Nous pouvons former des **orbitales** σ par recouvrement d'orbitales atomiques qui présentent une symétrie cylindrique par rapport à l'axe internucléaire, qui est par convention l'axe *z*. La notation σ signifie que l'orbitale est de symétrie cylindrique. Les orbitales des figures 3.9 et 3.10 sont des orbitales σ. Les orbitales atomiques qui peuvent former des orbitales σ sont les orbitales **2*s*** et $\mathbf{2p_z}$ des deux atomes, comme le montre la figure 3.15. À partir de ces quatre orbitales (les orbitales **2*s*** et $\mathbf{2p_z}$ de l'atome **A** et les orbitales correspondantes de l'atome **B**) de symétrie cylindrique, nous pouvons construire quatre orbitales moléculaires σ. Deux de ces orbitales moléculaires seront liantes et deux seront antiliantes. Leurs énergies ressembleront à celles de la figure 3.14, mais il est difficile de prédire l'emplacement précis des deux orbitales centrales : les orbitales sont notées 1σ, 2σ,... en partant de l'orbitale de plus basse énergie.

Les deux orbitales 2*p* restantes de chaque atome, qui possèdent un plan nodal contenant l'axe *z*, se recouvrent pour donner des **orbitales** π (figure 3.16). Des orbitales π liantes et antiliantes se forment par recouvrement des deux orbitales p_x d'une part et des deux orbitales p_y d'autre part. Ce schéma de recouvrement donne les deux couples de niveaux d'énergie doublement dégénérés de la figure 3.14.



3.15 On peut former des orbitales σ de plusieurs façons : (a) recouvrement *s-s* ; (b) recouvrement *s-p* ; (c) recouvrement *p-p*, les orbitales *p* étant dirigées dans chaque cas selon l'axe internucléaire.

La procédure que nous avons adoptée pour décrire les molécules diatomiques par les orbitales moléculaires peut être résumée ainsi :

1 À partir d'un ensemble de base de *N* orbitales atomiques, on construit *N* orbitales moléculaires. Dans la Période 2, $N = 8$.

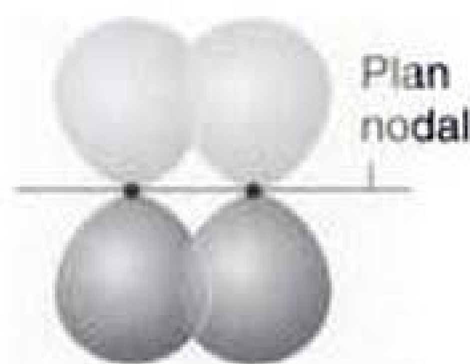
2 Les huit orbitales peuvent être classées par symétrie en deux ensembles : il y a quatre orbitales σ et quatre orbitales π.

3 Les quatre orbitales π forment un couple doublement dégénéré d'orbitales liantes et un couple doublement dégénéré d'orbitales antiliantes.

4 Les quatre orbitales σ couvrent un domaine d'énergie étendu, l'une d'elles étant fortement liante, une autre fortement antiliante, les deux orbitales σ restantes se trouvant entre ces deux extrêmes.

5 Pour établir l'emplacement réel des niveaux d'énergie, il faut utiliser la spectroscopie d'absorption électronique, la spectroscopie photoélectronique ou des calculs détaillés.

La spectroscopie photoélectronique et un traitement informatique précis (la solution numérique de l'équation de Schrödinger pour les molécules) permettent de construire les schémas d'énergie des orbitales de la figure 3.17. Comme nous pouvons le voir, la disposition des orbitales de Li_2 à N_2 est celui de la figure 3.17, alors que pour O_2 et F_2 l'ordre des orbitales 2σ et 1π est inversé et la disposition est celle de la figure 3.14. L'inversion de l'ordre peut être reliée à la séparation croissante des orbitales 2*s* et 2*p* qui se produit lorsqu'on se déplace vers la droite de la Période 2. Un principe général de la mécanique quantique dit que le mélange des fonctions d'onde est d'autant plus complet que leurs énergies sont proches. Par conséquent, lorsque la différence d'énergie entre *s* et *p* augmente, les orbitales moléculaires ressemblent de plus en plus à des orbitales *s* pures et *p* pures. Si cette différence est faible, chaque orbitale moléculaire est un mélange plus important du caractère *s* et *p* de chaque atome.

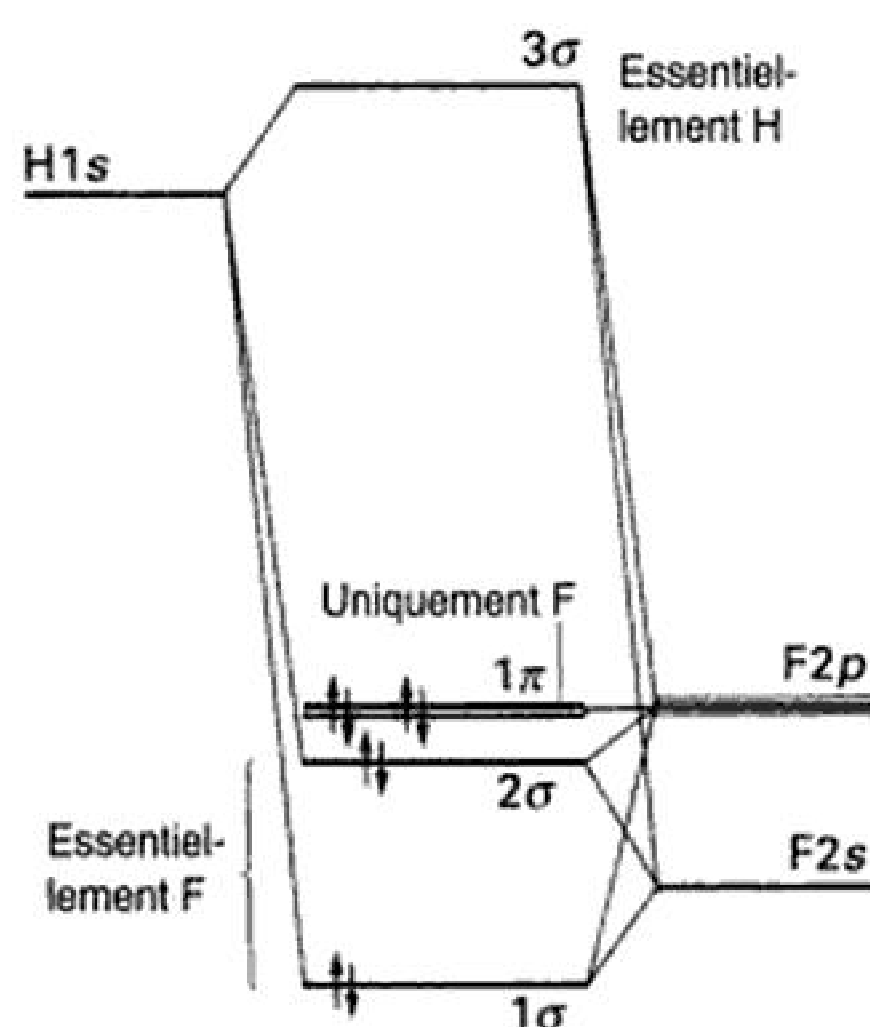


3.16 Deux orbitales *p* peuvent se recouvrir pour donner une orbitale π. L'orbitale possède un plan nodal contenant l'axe internucléaire : le dessin montre ce plan par la tranche.

Si nous considérons des espèces qui contiennent deux atomes voisins du bloc *d*, comme Hg_2^{2-} et $[Cl_4ReReCl_4]^{2-}$, nous devons prendre en compte la possibilité de former des liaisons entre les orbitales *d*. L'orbitale d_{z^2} possède une symétrie cylindrique par rapport à l'axe (*z*) internucléaire et peut donc contribuer aux orbitales σ formées à partir des orbitales *s* et p_z. Les orbitales d_{yz} et d_{zx} ressemblent toutes deux aux orbitales *p* si on les

Éléments sous droits d'auteur

image
not
available



3.21 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de HF. Les positions relatives des orbitales atomiques reflètent les énergies d'ionisation des atomes.

moléculaires sont l'orbitale $1s$ de H et les orbitales $2s$ et $2p$ de F ; il y a **1 + 7 = 8** électrons de valence à placer dans les orbitales moléculaires.

Les orbitales σ de HF peuvent être construites par recouvrement de l'orbitale $\text{H}1s$ avec les orbitales $2s$ et $2p_z$ de F (z étant l'axe internucléaire). Ces trois orbitales atomiques se combinent pour donner trois orbitales moléculaires σ de la forme

$$\psi = c_1\phi_{\text{H}1s} + c_2\phi_{\text{F}2s} + c_3\phi_{\text{F}2p_z}$$

Cette procédure laisse intactes les orbitales $\text{F}2p_x$ et $\text{F}2p_y$ parce qu'elles sont de symétrie π et qu'il n'existe pas d'orbitales de valence de H ayant cette symétrie. Ces orbitales π sont donc des **orbitales non liantes**, c'est-à-dire des orbitales qui n'ont ni un caractère liant, ni un caractère antiliant et qui (dans une molécule diatomique) sont confinées sur un seul atome.

La figure 3.21 montre le diagramme d'énergie résultant. L'orbitale liante 1σ est essentiellement de caractère $\text{F}2s$ (en accord avec la forte électroégativité du fluor) parce que cette orbitale est de très basse énergie et joue le rôle principal dans toutes les orbitales liantes qu'elle forme. L'orbitale 2σ est largement non liante et est confinée principalement sur l'atome F. Sa densité se trouve surtout du côté opposé de l'atome F par rapport à l'atome H, et elle participe donc à peine à la liaison. L'orbitale 3σ est antiliante, et essentiellement de caractère $1s$: l'orbitale $1s$ a une énergie relativement élevée (par rapport aux orbitales du fluor) et contribue donc de façon prédominante à l'orbitale moléculaire antiliante de haute énergie.

Deux des huit électrons se placent dans l'orbitale 1σ et forment une liaison entre les deux atomes. Les six autres se placent dans les orbitales 2σ et 1π ; ces deux orbitales sont largement non liantes et sont confinées principalement sur l'atome F. Tous les électrons sont maintenant placés, et la configuration de la molécule est $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Une particularité importante à noter est que tous les électrons occupent des orbitales qui sont surtout sur l'atome F. Nous pouvons donc prévoir que la molécule HF est polaire, avec une charge partielle négative sur l'atome F, ce qu'on constate expérimentalement. Le moment dipolaire observé est de **1,91 D**.[7] Malheureusement, la théorie simple des OM n'est pas très efficace lorsqu'on l'utilise pour calculer les moments dipolaires moléculaires, et même l'analyse qualitative des contributions au moments dipolaires est pleine de difficultés.

Dans HF, l'orbitale liante est plus concentrée sur l'atome F et l'orbitale antiliante est plus concentrée sur l'atome H.

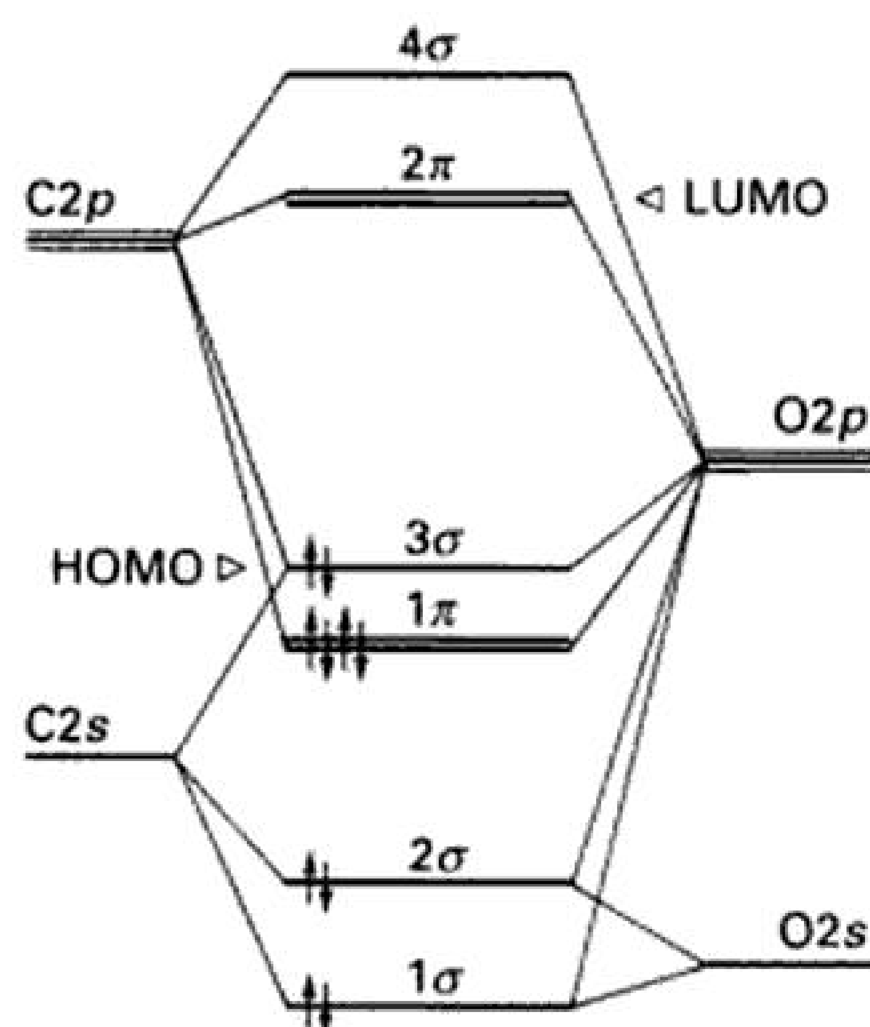
(c) Le monoxyde de carbone

Le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone (et de l'ion isoélectronique CN^-) est un peu plus compliqué que celui de HF parce que les deux atomes possèdent des orbitales $2s$ et $2p$ qui peuvent participer à la formation d'orbitales σ et π. La figure 3.22 montre le diagramme des niveaux d'énergie. La configuration de l'état fondamental est :



$$\text{CO}: \quad 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$$

La HO de CO est 3σ, qui est un doublet libre largement non liant sur l'atome C. La BV est le couple doublement dégénéré d'orbitales π, qui a principalement un caractère d'orbitale $\text{C}2p$ (figure 3.23). Cette combinaison d'orbitales frontières est très significative, et nous verrons que c'est l'une des raisons pour lesquelles les métaux carbonyle sont une particularité si caractéristique des propriétés chimiques des éléments d (chapitre 16). Dans les métaux carbonyle, le doublet libre de l'orbitale HO de CO participe à la formation d'une liaison σ et l'orbitale BV π antiliante participe à la formation de liaisons π avec l'atome métallique.



3.22 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de CO.

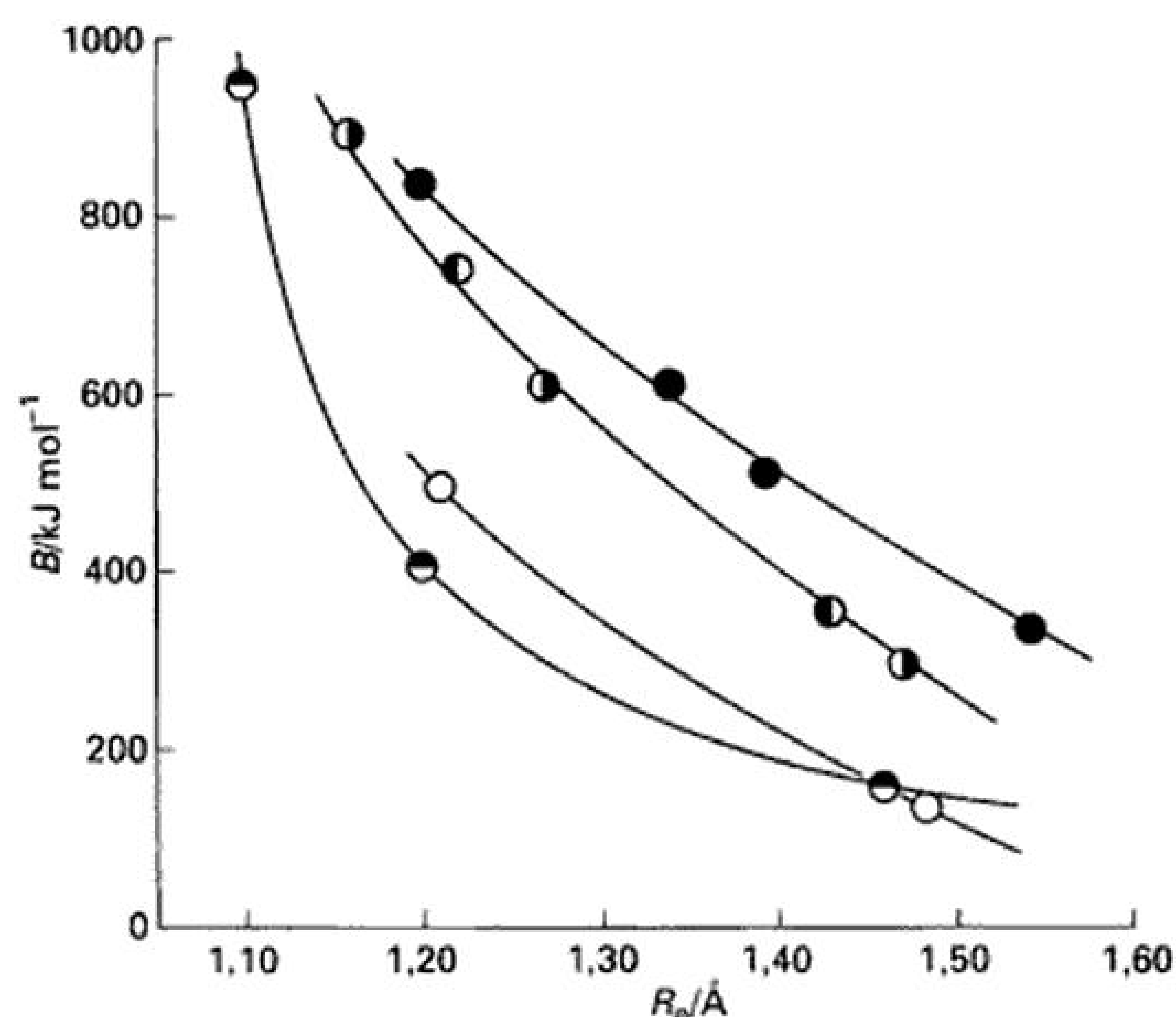
[7] L'unité SI de moment dipolaire, le produit de la charge en coulombs par la distance en mètres, est le coulomb-mètre (C.m). Cependant, il est plus commode d'adopter une unité non-SI, le Debye D, qui a été défini à l'origine en termes d'unités électrostatiques. La conversion est 1D = 3,336 x 10 C.m. Un dipôle constitué de charges e et $-e$ distantes de 1 Å (100 pm) a un moment dipolaire de 4,8 D. Dans la plupart des cas, les moments dipolaires sont un peu plus faibles parce qu'ils proviennent de charges partielles ; les valeurs typiques sont de l'ordre de **1 D**.

Éléments sous droits d'auteur

image
not
available

image
not
available

image
not
available



3.27 Corrélation entre longueur de liaison et force de liaison. La légende pour les points est la même que dans la figure 3.25.

Cette corrélation est illustrée par la figure 3.27. C'est une caractéristique qu'il est utile de garder en mémoire, parce que les longueurs des liaisons sont aisément accessibles par des sources indépendantes.

Pour un couple d'éléments donné, l'enthalpie de liaison augmente lorsque la longueur de liaison diminue.

Orbitales moléculaires des molécules polyatomiques

On peut utiliser la théorie des orbitales moléculaires pour étudier de la même façon les structures électroniques des molécules triatomiques, des groupes finis d'atomes et des solides. Dans tous ces cas les orbitales moléculaires ressemblent à celles des molécules diatomiques, la seule différence importante étant que les orbitales sont construites à partir d'un plus grand ensemble de base d'orbitales atomiques. Comme on l'a souligné précédemment, il faut se rappeler qu'on peut construire N orbitales moléculaires à partir de N orbitales atomiques.

Nous avons vu au paragraphe 3.8 qu'on peut obtenir la structure générale des diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires en groupant les orbitales, selon leur forme, en différents ensembles, les orbitales σ et π. On utilise la même procédure dans la discussion des orbitales moléculaires des molécules polyatomiques. Toutefois, comme leurs formes sont plus complexes que celles des molécules diatomiques, nous avons besoin d'une approche plus performante. La discussion sur les molécules polyatomiques se fera donc en deux étapes. Dans ce chapitre, nous utilisons des idées intuitives sur la forme des molécules pour construire les orbitales moléculaires. Dans le chapitre suivant, nous discuterons les formes des molécules et l'utilisation des propriétés de symétrie pour la construction des orbitales moléculaires et pour l'étude d'autres propriétés. Ce chapitre permettra de rationaliser les procédures présentées ici.

3.11 La construction des orbitales moléculaires

Nous utiliserons les espèces polyatomiques les plus simples, H_3^+ et H_3, pour identifier quelques-unes des caractéristiques principales de toutes les molécules polyatomiques. Bien qu'il semble que H_3^+ et H_3 soient très éloignés de la chimie inorganique réelle, les orbitales que nous allons déterminer se rencontrent souvent, dans NH_3 par exemple et, d'une façon plus déguisée, dans d'autres molécules comme BF_3. L'ion éphémère en phase

Éléments sous droits d'auteur

image
not
available



image
not
available

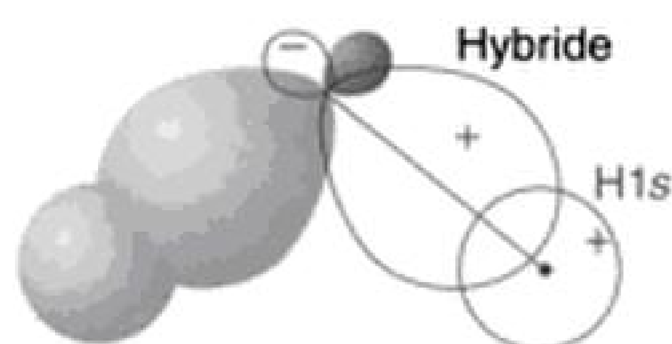
www.biblio-scientifique.net

image
not
available

www.biblio-scientifique.net

image
not
available

www.biblio-scientifique.net



3.37 La formation d'orbitales O–H localisées dans H_2O par le recouvrement d'orbitales hybrides de l'atome O avec les orbitales H1s. Les orbitales hybrides sont très proches des hybrides sp^3 de la figure 3.8.

due au recouvrement d'une orbitale H1*s* et d'une orbitale hybride composée d'orbitales O2*s* et O2*p* (figure 3.3).

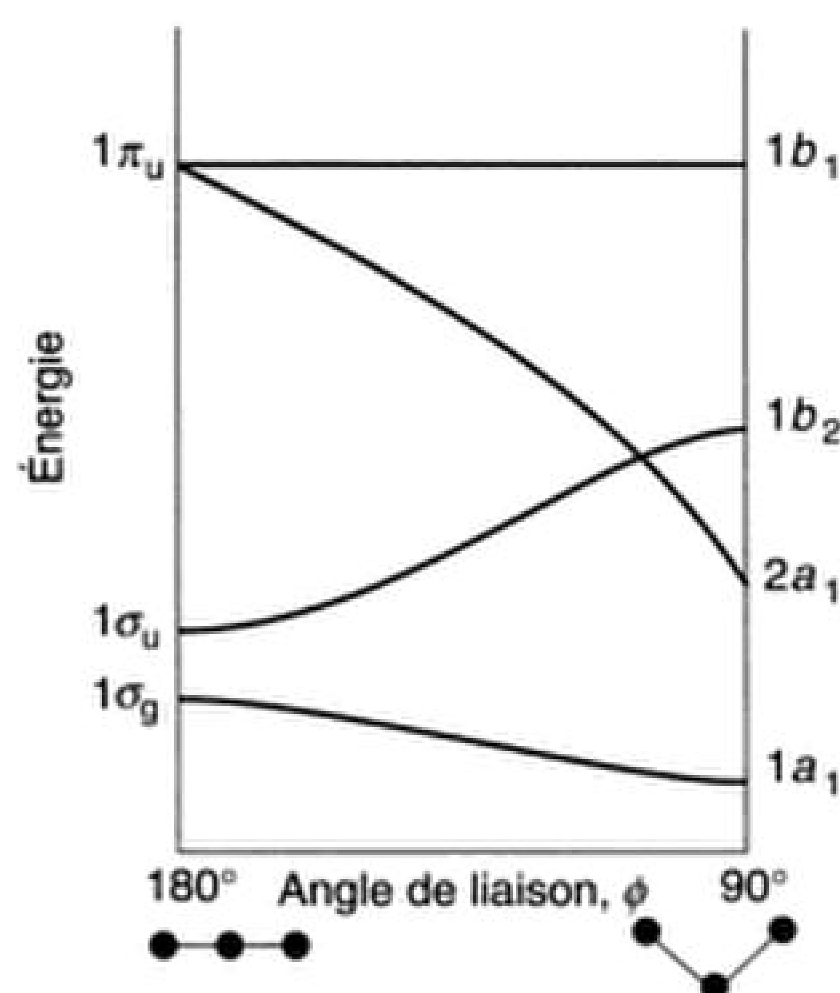
Nous avons déjà vu que le mélange des orbitales ***s*** et ***p*** d'un atome donné donne des orbitales hybrides qui ont une direction définie dans l'espace, comme lors de la formation d'hybrides tétraédriques (équation 4 du paragraphe 3.6). Dès qu'on a choisi des orbitales hybrides, on peut construire une description par des orbitales moléculaires localisées. Par exemple, les quatre liaisons de CF_4 peuvent être formées en construisant des orbitales localisées liantes et antiliantes par recouvrement de chaque hybride avec une orbitale F**2*p*** dirigée vers lui. De même, pour décrire la distribution électronique de BF_3, nous pourrions considérer que chaque orbitale σ B—F localisée est formée par le recouvrement d'une orbitale hybride sp^2 avec une orbitale F**2*p***. La description par les orbitales localisées de la molécule PCl_5 décrirait cinq liaisons σ P—Cl formées par le recouvrement de cinq orbitales hybrides sp^3d^2 en bipyramide trigonale avec une orbitale **2*p*** de chaque atome Cl. De même, si nous voulions former six orbitales localisées dans une disposition d'octaèdre régulier, nous aurions besoin de deux orbitales ***d*** : les hybrides sp^3d^2 résultants pointent dans les directions nécessaires.

On utilise parfois des orbitales atomiques hybrides dans l'étude des orbitales moléculaires localisées.

3.13 Forme moléculaire en termes d'orbitales moléculaires

Le modèle VSEPR est fondé sur une description localisée des distributions électroniques. Mais dans la théorie des orbitales moléculaires, les électrons responsables de la liaison sont délocalisés sur toute la molécule. Les calculs ab initio et semi-empiriques d'orbitales moléculaires sont actuellement très souvent effectués à l'aide de logiciels commerciaux et sont capables de prédire les formes de molécules même relativement compliquées avec une grande fiabilité. Néanmoins, il reste nécessaire de comprendre les facteurs qualitatifs qui contribuent à la forme des molécules dans le cadre de la théorie des OM.

Une approche descriptive simple de l'analyse de la forme des molécules en termes d'orbitales moléculaires délocalisées a été imaginée par A.D. Walsh dans une série classique de mémoires publiés en 1953. L'approche de Walsh de la discussion de la forme d'une molécule triatomique H_2**X** (comme BeH_2 et H_2O) est illustrée par la figure 3.38. L'illustration montre un exemple de **diagramme de Walsh**, un graphe décrivant la façon dont l'énergie des orbitales dépend de la forme moléculaire. On construit le diagramme de Walsh d'une molécule H_2**X** en considérant la variation de la composition et de l'énergie de chaque orbitale moléculaire lorsque l'angle varie de **90°** à **180°**. Ce diagramme n'est en fait qu'une version plus élaborée du diagramme de corrélation que nous avons établi pour la molécule H_3 ou l'ion H_3^+ au paragraphe 3.11 (figure 3.30).



3.38 Diagramme de Walsh pour les molécules XH_2. Seules les orbitales liantes et non liantes sont représentées.

Les orbitales moléculaires qu'il faut considérer pour la molécule coudée sont[13] :

$$\begin{aligned}\psi_{a_1} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_{2p_z} + c_3\phi_+ \\ \psi_{b_1} &= \phi_{2p_x} \\ \psi_{b_2} &= c_4\phi_{2p_y} + c_5\phi_-\end{aligned} \qquad (12)$$

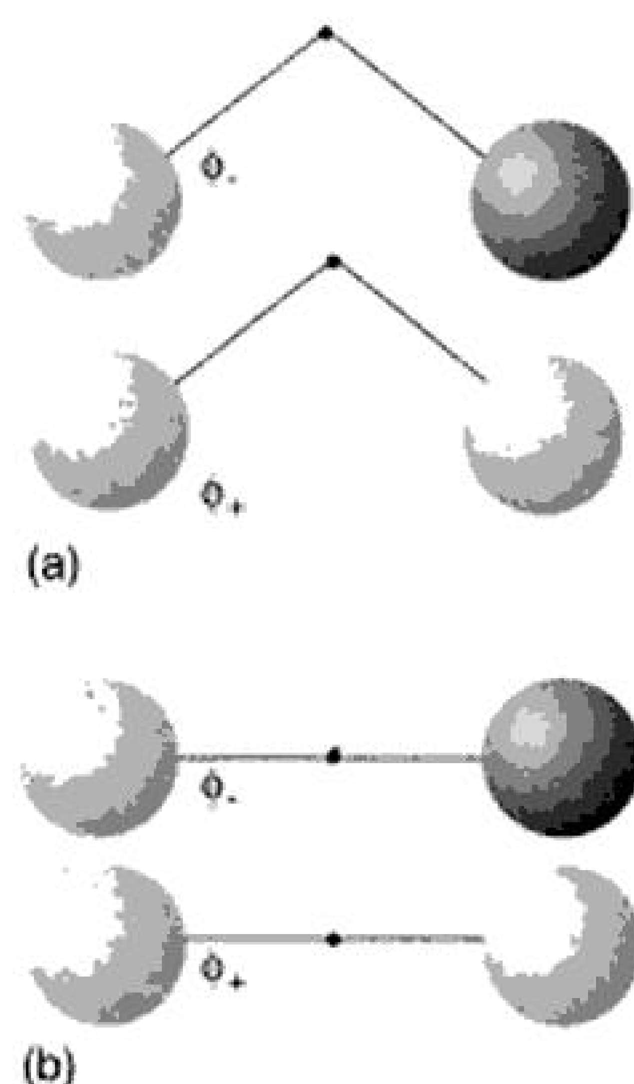
Les combinaisons linéaires ϕ_+ et ϕ_- sont illustrées par la figure 3.39. Il y a trois orbitales $\boldsymbol{a_1}$ et deux orbitales $\boldsymbol{b_2}$, les orbitales de plus basse énergie de chaque type apparaissant à gauche de la figure 3.38. Dans la molécule linéaire, les orbitales moléculaires sont :

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma_g} &= c_1\phi_{2s} + c_2\phi_+ \\ \psi_{\pi_u} &= \phi_{2p_x} \text{ et } \phi_{2p_z} \\ \psi_{\sigma_u} &= c_3\phi_{2p_y} + c_4\phi_-\end{aligned} \qquad (13)$$

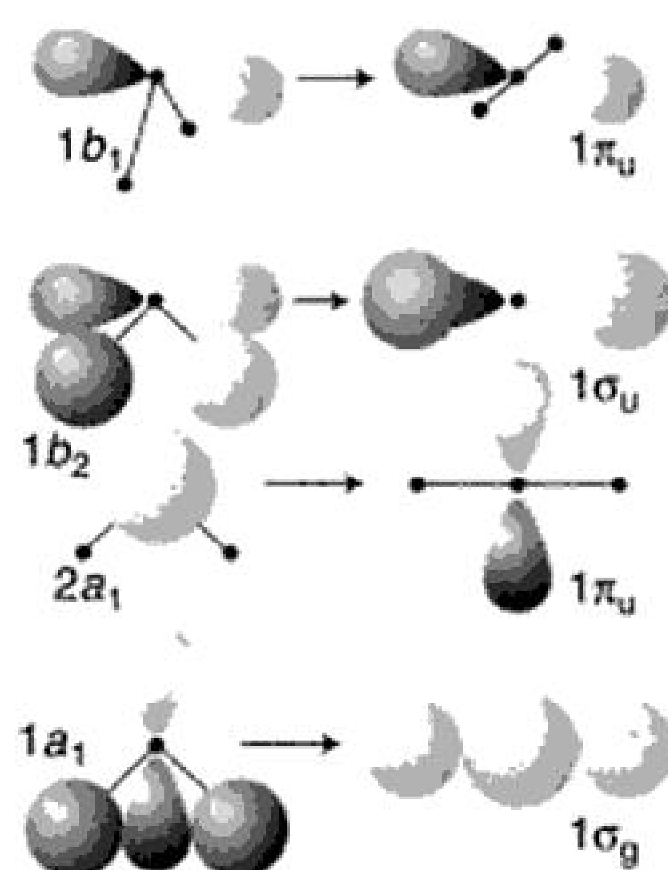
L'orbitale de plus basse énergie de H_2**X** à **90°** est celle qui est notée $\mathbf{1}\boldsymbol{a_1}$ et qui provient du recouvrement de l'orbitale **X2p_z** (l'orbitale **2p_z** de **X**) avec la combinaison ϕ_+ des

[13] Nous continuons à utiliser les lettres *a* et *b* pour noter les orbitales non dégénérées, et nous expliquerons complètement leur signification au chapitre 4.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



3.39 Les combinaisons d'orbitales H1s utilisées pour construire les orbitales moléculaires des molécules XH_2 (a) angulaires et (b) linéaires.



3.40 La composition des orbitales moléculaires d'une molécule XH_2 aux deux extrémités du diagramme de corrélation de la figure 3.38.

orbitales H**1*s***. Lorsque l'angle de liaison va vers **180°**, l'énergie de l'orbitale augmente, en partie parce que le recouvrement H–H diminue, et en partie parce que la perte du caractère **X2*p*$_z$** fait diminuer le recouvrement avec ϕ_+ (figure 3.40). L'énergie de $\boldsymbol{b_2}$ est abaissée parce que les orbitales H**1*s*** se déplacent vers une position meilleure pour le recouvrement avec l'orbitale **X2*p*$_y$**. La contribution H–H faiblement antiliante est également diminuée. Le changement le plus important se produit pour l'orbitale $\boldsymbol{2a_1}$. Elle a un fort caractère **X2*s*** dans la molécule à **90°**, mais est corrélée avec une orbitale **X2*p*$_z$** pure dans la molécule à **180°**. Son énergie augmente donc très rapidement lorsque l'angle augmente. L'orbitale $\boldsymbol{1b_1}$ est une orbitale **X2*p*** non liante perpendiculaire au plan moléculaire dans la molécule à **90°** et reste non liante dans la molécule linéaire. Son énergie varie donc peu avec l'angle.

Le facteur principal qui détermine si la molécule est angulaire est l'occupation de $\boldsymbol{2a_1}$. Cette orbitale a un fort caractère **X2*s*** dans la molécule angulaire, mais pas dans la molécule linéaire. On obtient donc une énergie plus faible si, lorsqu'elle est occupée, la molécule est coudée. La forme d'une molécule H_2**X** dépend donc du nombre d'électrons qui occupent les orbitales.

La molécule H_2**X** la plus simple de la Période 2 est la molécule éphémère en phase gazeuse BeH_2, qui possède quatre électrons de valence[14]. Ces quatre électrons occupent les deux orbitales de plus basse énergie. Si c'est pour la forme coudée qu'on obtient l'énergie la plus basse, la molécule sera coudée. Nous pouvons savoir s'il est plus probable que la molécule soit coudée en plaçant les électrons dans les deux orbitales les plus basses correspondant à un angle de liaison arbitraire de la figure 3.38. Nous pouvons remarquer ensuite que l'énergie de la HO (l'orbitale moléculaire la plus haute occupée) diminue en allant vers la gauche du diagramme et qu'on obtient l'énergie totale la plus basse lorsque la molécule est linéaire. On prédit donc que BeH_2 est linéaire et que sa configuration est $\boldsymbol{1\sigma^2 2\sigma^2}$. Dans CH_2, qui a deux électrons de plus que BeH_2, trois orbitales moléculaires doivent être occupées. Dans ce cas, l'énergie la plus basse est réalisée si la molécule est coudée et a la configuration $\boldsymbol{1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2}$.

[14] BeH_2 existe normalement sous forme de polymère solide, avec des atomes de béryllium tétracoordinés.

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net

En général, on prévoit que toute molécule XH_2 ayant de cinq à huit électrons de valence est coudée. Les angles de liaison observés sont :

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180	131	136	103	105

Ces observations expérimentales sont qualitativement en accord avec l'approche de Walsh, mais pour des prévisions quantitatives, nous devons nous tourner vers les calculs détaillés des orbitales moléculaires.

Exemple 3.8 Utilisation d'un diagramme de Walsh pour prédire une forme

Prédisez la forme de la molécule H_2O sur la base du diagramme de Walsh pour les molécules XH_2.

Réponse Nous choisissons un angle de liaison intermédiaire sur l'axe horizontal du diagramme de XH_2 de la figure 3.38 et nous plaçons huit électrons. La configuration résultante est $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. L'orbitale $2a_1$ est occupée et nous prévoyons donc que l'énergie de la molécule coudée est inférieure à celle de la molécule linéaire.

Autotest 3.8 Existe-t-il une molécule XH_2, où X est un atome de la Période 3, qui soit linéaire ? Si oui, laquelle ?

Walsh a appliqué son approche à d'autres molécules que les composés de l'hydrogène, mais les diagrammes de corrélation deviennent immédiatement très compliqués. Son approche représente un complément inréressant au modèle VSEPR parce qu'elle fait remonter la détermination de la forme moléculaire à l'occupation d'orbitales couvrant toute la molécule et qu'elle se concentre moins sur les répulsions locales entre les doublets électroniques. On rencontre souvent des diagrammes de corrélation semblables à ceux introduits par Walsh dans les discussions contemporaines sur la forme des molécules complexes et nous en verrons un grand nombre d'exemples dans les chapitres suivants. Ils illustrent la façon dont les chimistes inorganiciens peuvent parfois identifier et comparer des influences compétitives en considérant deux cas extrêmes (comme la molécule XH_2 linéaire ou coudée à **90°**), et en rationalisant ensuite le fait que l'état de la molécule est un compromis intermédiaire entre les deux extrêmes.

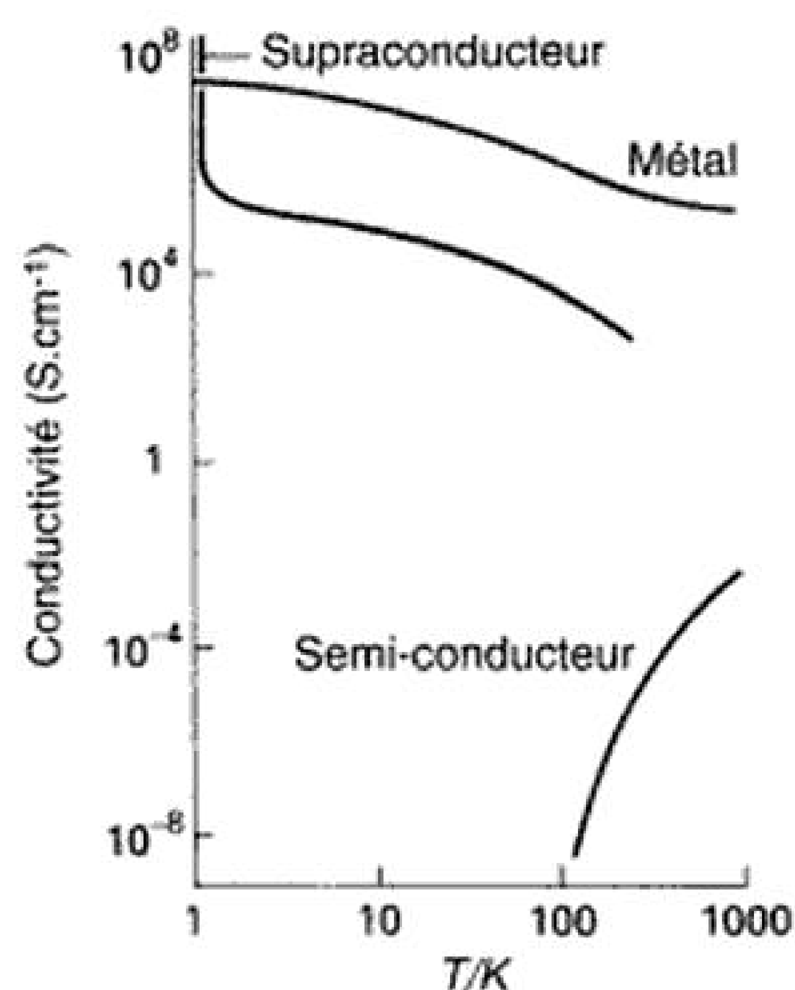
Dans le modèle de Walsh, la forme de la molécule est prédite sur la base de l'occupation d'orbitales moléculaires qui, dans un diagramme de corrélation, dépendent fortement de l'angle de liaison.

Théorie des orbitales moléculaires des solides

La théorie des orbitales moléculaires pour les petites molécules peut être étendue à l'explication des propriétés des solides, qui sont des agrégats d'un nombre pratiquement infini d'atomes. Cette approche est étonnamment efficace pour la description des métaux, parce qu'elle permet d'expliquer leur éclat caractéristique, leur bonne conductivité électrique et thermique, et leur malléabilité. Toutes ces propriétés proviennent de l'aptitude des atomes à fournir des électrons à une mer d'électrons commune. L'éclat et la conductivité électrique proviennent de la mobilité de ces électrons, en réponse au champ électrique oscillant d'un rayon de lumière incident ou à une différence de potentiel. La conductivité thermique élevée est également une conséquence de la mobilité électronique, parce qu'un électron peut entrer en collision avec un atome vibrant, lui prendre son énergie et la transmettre à un autre atome ailleurs dans le solide. L'aisance avec laquelle les métaux peuvent être mécaniquement déformés est un autre aspect de la mobilité électronique, parce que la mer d'électrons peut se réajuster rapidement à une déformation du solide et continuer à lier ensemble les atomes.

Éléments sous droits d'auteur

www.biblio-scientifique.net



3.41 La variation de la conductivité électrique d'une substance avec la température est la base de sa classification en conducteur métallique, semi-conducteur ou supraconducteur.

La conduction électronique est aussi une caractéristique des semi-conducteurs. Le critère qui permet de distinguer un métal d'un semi-conducteur est la façon dont la conductivité électrique dépend de la température (figure 3.41)[15].

- Un **conducteur métallique** est une substance dont la conductivité électrique *diminue* lorsque la température augmente.
- Un **semi-conducteur** est une substance dont la conductivité électrique *augmente* avec la température.

De façon générale (mais ce n'est pas un critère pour les distinguer), les conductivités des métaux à température ambiante sont plus élevées que celles des semi-conducteurs. Un solide **isolant** est une substance ayant une très faible conductivité électrique. Cependant, lorsqu'on peut mesurer cette conductivité, on trouve qu'elle augmente avec la température, comme celle d'un semi-conducteur. Par conséquent, pour certains usages, on peut méconnaître la catégorie « isolant » et traiter tous les solides comme des métaux ou des semi-conducteurs. Les **supraconducteurs** constituent une catégorie particulière de matériaux dont la résistance est nulle au-dessous d'une température critique.

Un conducteur métallique est une substance dont la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente ; un semi-conducteur est une substance dont la conductivité électrique augmente avec la température.

3.14 Bandes d'orbitales moléculaires

L'idée centrale de la description de la structure électronique des solides est que les électrons de valence fournis par les atomes couvrent l'ensemble de la structure. Ce concept s'exprime de façon plus formelle en faisant une simple extension de la théorie des OM où le solide est traité comme une molécule infinie[16]. La description en termes d'électrons délocalisés peut aussi être utilisée pour les solides non métalliques. Nous commencerons donc par montrer comment on peut décrire les métaux en termes d'orbitales moléculaires. Puis nous continuerons en montrant que les mêmes principes peuvent s'appliquer, mais avec un résultat différent, aux solides ioniques et moléculaires.

[15] La *résistance* R d'un échantillon est mesurée en ohms, Ω. L'inverse de la résistance est la *conductance* G, qui se mesure en siemens, S, avec $1\ S = 1\ \Omega^{-1}$. La résistance d'un échantillon augmente avec sa longueur l et décroît avec l'aire A de sa section, et on écrit $R = \rho l/A$, où ρ est la résistivité de la substance. L'unité de résistivité est l'ohm-mètre (Ω.m). La *conductivité* σ est l'inverse de la résistivité et son unité est le siemens par mètre ($S.m^{-1}$).

[16] Dans la physique de l'état solide, cette approche est appelée « approximation de la liaison forte »

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

www.biblio-scientifique.net



You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.
www.biblio-scientifique.net





You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.

www.biblio-scientifique.net

conducteurs dépend de la taille de l'intervalle de bande (tableau 3.10) ; la conductivité elle-même n'est pas un critère fiable, car lorsque la température augmente, une substance donnée peut avoir une conductivité faible, moyenne ou élevée. Les valeurs de l'intervalle de bande et de la conductivité qui indiquent un semi-conducteur ou un isolant dépendent de l'application considérée.

Tableau 3.10 Quelques intervalles de bande typiques à 25°C.

Matériau	E_g (eV)
Carbone (diamant)	5,47
Carbure de silicium	3,00
Silicium	1,12
Germanium	0,66
Arséniure de gallium	1,42
Arséniure d'indium	0,36

Source : S.A. Schwartz, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley-Interscience, New-York (1982). Vol. 20, p.601.

(a) Semi-conducteurs intrinsèques

Dans un **semi-conducteur intrinsèque**, l'intervalle de bande est si petit qu'à cause de la distribution de Fermi-Dirac, quelques électrons peuplent la bande supérieure vide (figure 3.57). Cette occupation de la bande de conduction introduit des transporteurs négatifs dans le niveau supérieur et des trous positifs dans le niveau inférieur, et le solide est donc conducteur. Un semi-conducteur à température ambiante a en général une conductivité beaucoup plus faible qu'un conducteur métallique parce que très peu d'électrons et de trous peuvent se comporter comme des transporteurs de charge. Le fait que la conductivité dépende fortement de l'augmentation de la température résulte de l'augmentation exponentielle avec la température — du type Boltzmann — de la population électronique de la bande supérieure.

Il résulte de la forme exponentielle de la population de la bande de conduction que la conductivité d'un semi-conducteur doit suivre une loi du type Arrhénius en fonction de la température

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \qquad (16)$$

La relation entre l'énergie d'activation $\boldsymbol{E_a}$ et l'intervalle de bande est établie en déterminant la façon dont $\boldsymbol{E} - \mu$, qui apparaît dans la forme de haute température de la distribution de Fermi-Dirac (équation 15), dépend de $\boldsymbol{E_g}$.

Dans la description simple de la structure de bande, μ (l'énergie pour laquelle $\boldsymbol{P} = \frac{1}{2}$) est approximativement à mi-chemin entre la bande inférieure et la bande supérieure (figure 3.58), et l'énergie du niveau inférieur $\boldsymbol{E_-}$ est relié à μ et E_g par

$$\boldsymbol{E_-} - \mu \approx \tfrac{1}{2}\boldsymbol{E_g}$$

La conductivité devrait donc suivre la loi :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \qquad (17)$$

On peut donc prévoir que la conductivité d'un semi-conducteur suit une loi du type Arrhénius avec une énergie d'activation égale à la moitié de l'intervalle de bande $\boldsymbol{E_a} \approx \frac{1}{2}\boldsymbol{E_g}$. C'est effectivement le cas.

L'intervalle de bande d'un semi-conducteur contrôle la façon dont la conductivité dépend de la température selon une loi de type Arrhénius.



3.57 Dans un semi-conducteur intrinsèque, l'intervalle de bande est si étroit que la distribution de Fermi provoque le peuplement par quelques électrons de la bande supérieure vide.

Exemple 3.9 Détermination de l'intervalle de bande d'après la façon dont la conductivité dépend de la température

La conductance G d'un échantillon de germanium varie avec la température comme l'indique le tableau ci-dessous. Calculez la valeur de E_g.

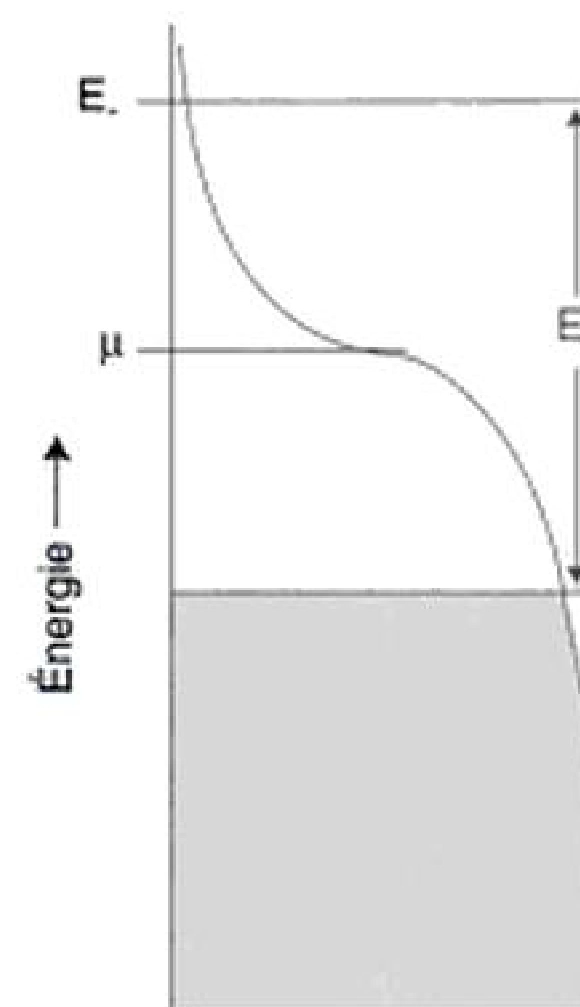
T (K)	312	354	420
G (S)	0,0847	0,429	2,86

Réponse D'après l'équation 17, nous voyons que l'analyse est semblable à celle qu'on utilise pour obtenir l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Comme la conductance est proportionnelle à la conductivité, $G \propto \sigma$, nous pouvons écrire :

$$G = G_0 e^{-E_g/2kT}$$

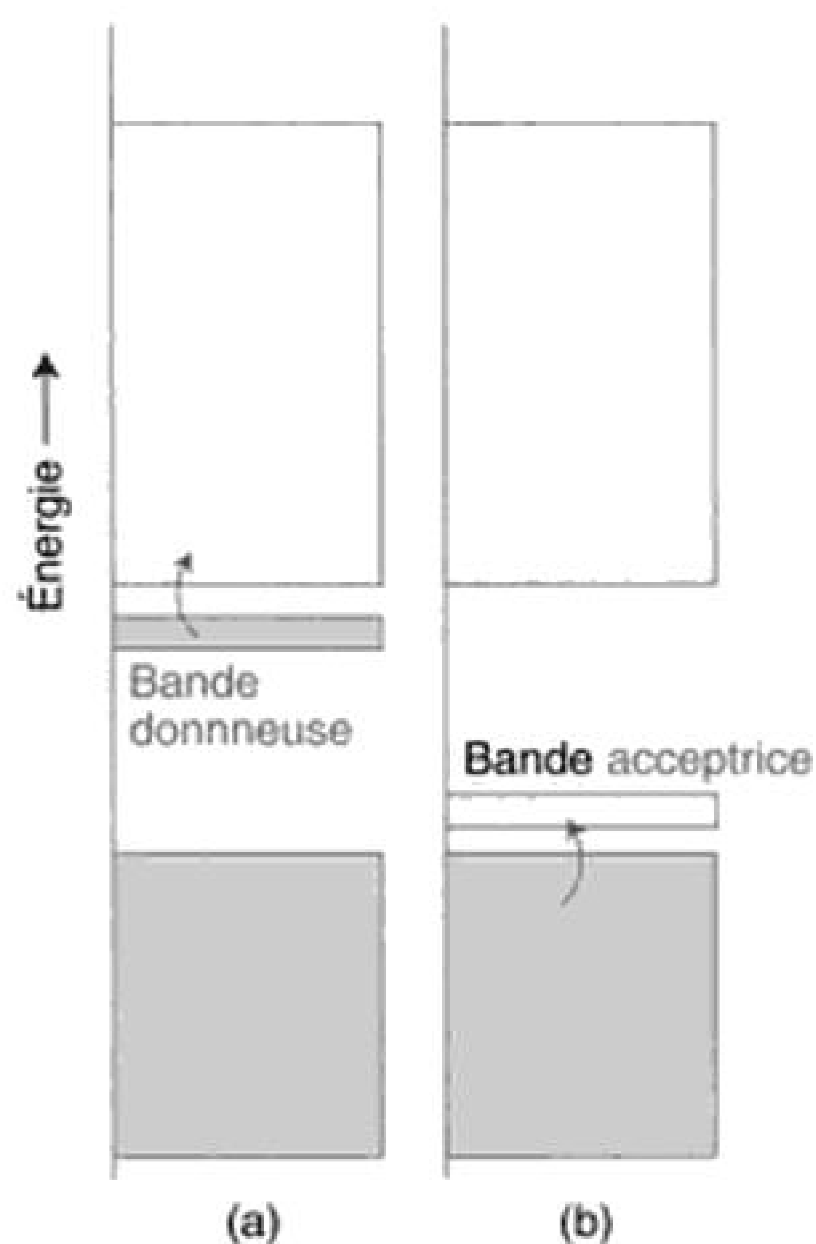
soit, en prenant les logarithmes,

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_g}{2kT}$$



3.58 Relation entre la distribution de Fermi et l'intervalle de bande.

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net



3.59 Structure de bande (a) d'un semi-conducteur de type n et (b) d'un semi-conducteur de type p.

Par conséquent, un graphe de ln$G$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente $-E_g/2k$. Les données correspondent à une pente de $-4{,}26 \times 10^3$ et comme $k = 8{,}614 \times 10^{-5}$ eV.K^{-1}, nous trouvons $E_g = 0{,}73$ eV.

Autotest 3.9 Quelle est la conductance de l'échantillon à 370 K ?

(b) Semi-conducteurs extrinsèques

On peut augmenter le nombre de transporteurs d'électrons si on introduit des atomes comportant plus d'électrons que ceux de l'élément de base par le processus du **dopage**. La concentration nécessaire du dopant est extrêmement faible — seulement environ un atome pour $\mathbf{10^9}$ atomes du matériau hôte —, et il est donc essentiel que le matériau de départ soit de haute pureté.

Si on introduit des atomes d'arsenic dans un cristal de silicium, on disposera d'un électron supplémentaire pour chaque atome de dopant. Remarquez que le dopage est un processus de *substitution*, parce que l'atome dopant prend la place d'un atome de silicium. Si les atomes donneurs, les atomes d'arsenic, sont très éloignés les uns des autres, leurs électrons seront localisés et la **bande donneuse** sera très étroite (figure 3.59a). De plus, les niveaux de l'atome étranger seront de plus haute énergie que les électrons de valence du réseau hôte. La bande pleine du dopant est en général proche de la bande vide du réseau. Pour $T > 0$, quelques-uns de ses électrons seront promus thermiquement dans la bande de conduction vide. En d'autres termes, l'excitation thermique provoquera le transfert d'un électron d'un atome As dans les orbitales vides d'un atome Si voisin. De là, il pourra migrer à travers le réseau dans les orbitales moléculaires formées par les recouvrements Si–Si. Ce processus donne naissance à une **semi-conductivité de type n**, le « n » indiquant que les transporteurs de charge sont des électrons négatifs.

Un procédure alternative consiste à doper le silicium avec des atomes d'un élément ayant moins d'électrons par atome, comme le gallium. Un atome dopant de ce type introduit des trous dans le solide. Plus formellement, les atomes du dopant forment une **bande acceptrice** vide très étroite qui se trouve au-dessus de la bande pleine Si (figure 3.59b). À $T = 0$, la bande acceptrice est vide, mais aux températures supérieures elle peut accepter des électrons thermiquement excités venant de la bande de valence de Si. Ce processus crée des trous dans cette dernière ce qui permet aux autres électrons de la bande d'être mobiles. Comme les transporteurs de charge sont alors des trous positifs dans la bande inférieure, ce type de conductivité est appelée **semi-conductivité de type p.**

De nombreux oxydes des métaux ***d***, dont ZnO et Fe_2O_3, sont des semi-conducteurs de type n. Dans leur cas, cette propriété est due à la non-stœchiométrie et à un petit déficit d'atomes O. Les électrons qui devraient occuper les orbitales atomiques O localisées (formant une bande oxyde très étroite principalement localisée sur les ions O^{2-} individuels) occupent une bande de conduction vide formée par les orbitales du métal. La conductivité décroît lorsqu'on chauffe le solide dans l'oxygène parce que le déficit en atome O se comble et que les électrons sont retirés de la bande de conduction au fur et à mesure que les atomes sont ajoutés.

On observe une semi-conduction de type p pour certains chalcogénures et halogénures de métaux ***d*** aux faibles degrés d'oxydation, comme Cu_2O, FeO, FeS et CuI. Dans ces composés non-stœchiométriques, la perte d'électrons est due à l'oxydation de quelques atomes métalliques, ce qui provoque des trous dans la bande de l'ion métallique. La conductivité augmente lorsqu'on chauffe ces composés dans l'oxygène parce qu'il se forme d'autant plus de trous dans la bande de l'ion métallique que l'oxydation progresse.

Les semi-conducteurs de type p sont dopés avec des atomes qui enlèvent des électrons dans la bande de valence ; les semi-conducteurs de type n sont dopés avec des atomes qui apportent des électrons à la bande de conduction.

3.16 Supraconducteurs

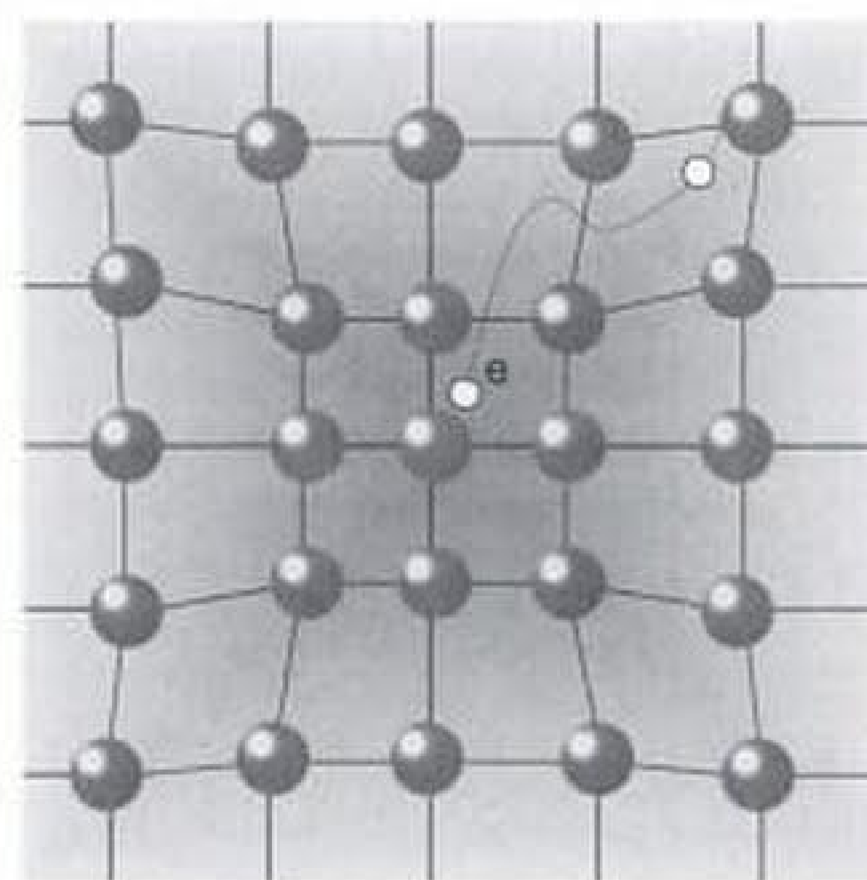
Jusqu'à 1987, les seuls supraconducteurs connus (qui comprennent des métaux, certains oxydes et certains halogénures) devaient être refroidis au-dessous de **20 K** pour devenir

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net

supraconducteurs. Cependant, en 1987, les premiers **supraconducteurs haute température** ont été découverts ; leur supraconduction est bien établie à **120 K** et des publications faisant état de supraconduction à des températures encore plus élevées ont paru occasionnellement. Nous ne parlerons pas de ces matériaux haute température à ce stade (voir le chapitre 18), mais nous esquisserons les concepts qui expliquent la supraconduction basse température.

Le concept central de la supraconduction basse température est l'existence du **doublet de Cooper**, un doublet d'électrons qui résulte d'une interaction indirecte entre deux électrons via les noyaux des atomes du réseau. Ainsi, si un électron se trouve dans une région particulière du solide, les noyaux qui s'y trouvent se déplacent vers lui, ce qui provoque une déformation de la structure locale (figure 3.60). Comme cette déformation locale est riche en charge positive, un deuxième électron a tendance à rejoindre le premier. Il existe donc une attraction de fait entre les deux électrons, et ils se déplacent ensemble comme un doublet. La déformation locale peut être aisément annulée par l'agitation thermique des ions et cette attraction de fait ne se produit qu'aux très basses températures.

Un doublet de Cooper est moins diffracté qu'un électron unique lorsqu'il se déplace à travers le solide, parce que la déformation provoquée par un électron peut empêcher l'autre électron de quitter sa trajectoire lors d'une collision. On a comparé cela à la différence entre le déplacement d'un troupeau de bétail, dont les membres sont déviés de leur chemin par les rochers qui se trouvent sur leur route, et celui d'un attelage relié par un joug, qui avancera sans tenir compte des obstacles. Comme le doublet de Cooper est stable par rapport à la diffraction, il peut transporter la charge sans entraves à travers le solide et donner lieu ainsi à la supraconduction.



3.60 Formation d'un doublet de Cooper. Un électron déforme le réseau cristallin, et le deuxième électron a une énergie plus basse s'il se trouve dans cette région. Les deux électrons sont donc reliés comme un doublet.

La supraconduction conventionnelle se produit grâce à la formation de doublets de Cooper par interaction entre les électrons et les atomes du solide.

Pour en savoir plus

Y.-J.F. Volatron et J.K. Burdett, *An introduction to molecular orbitals.* Oxford University Press (1993). Un bon exposé sur la liaison dans les molécules qui insiste sur l'approche par les orbitales de fragments.

R.L. DeKock et H.B. Gray, *Chemical structure and bonding.* Benjamin/Cummings, Menlo PArk (1980).

T.A. Albright et J.K. Burdett, *Orbitals interactions in chemistry.* Wiley, New-York (1985). Ce texte comporte une discussion approfondie sur l'isolobalité.

J.N. Murrell, S.F.A. Kettle et J.M. Tedder, *The chemical bond.* Wiley, New-York (1978).

T.A. Albright et J.K. Burdett, *Problems in molecular orbital theory.* Oxford University Press (1992).

Des discussions plus approfondies sont données dans ce qui suit :

B. Webster, *Chemical bonding theory.* Blackwell Scientific, Oxford (1990).

D.M.P. Mingos, *Essential trends in inorganic chemistry.* Oxford University Press (1998). Un exposé sur la chimie inorganique du point de vue de la structure et de la liaison.

Exercices

3.1 Écrivez les structures de Lewis de (a) $GeCl_3^-$, (b) FCO_2^-, (c) CO_3^{2-}, (d) $AlCl_4^-$ et (e) NOF. Là où une structure de résonance intervient, donnez des exemples de toutes les contributions importantes.

3.2 Construisez les structures de Lewis des contributions de résonance typiques de (a) ONC^- et (b) NCO^- et attribuez les charges formelles aux atomes. Quelle est la structure de résonance vraisemblablement prédominante dans chaque cas ?

3.3 (a) Écrivez les structures de Lewis des formes de résonance principales de NO_2^-. (b) Attribuez les charges formelles. (c) Attribuez les degrés d'oxydation aux atomes. (d) Dites si ce sont les degrés d'oxydation ou les charges formelles qui sont appropriés pour les applications suivantes : (i) choix de la structure de Lewis prédominante parmi plusieurs formes de résonance ; (ii) indication sur la possiblité d'oxyder ou de réduire l'azote ; (iii) détermination de la charge physique sur l'atome d'azote.

3.4 Écrivez des structures de Lewis pour (a) XeF_4, (b) PF_5, (c) BrF_3, (d) $TeCl_4$, (e) ICl_2^-.

3.5 Quelle forme prévoyez-vous pour les espèces (a) SO_3, (b) SO_3^{2-}, (c) IF_5 ?

3.6 Le pentachlorure de phosphore solide est un solide ionique constitué de cations PCl_4^+ et d'anions PCl_6^-, mais la vapeur est moléculaire. Quelles sont les formes des ions du solide ?

3.7 Utilisez les rayons ioniques du tableau 3.4 pour calculer les longueurs des liaisons de (a) CCl_4 (1,77 Å), (b) $SiCl_4$ (2,01 Å), (c) $GeCl_4$

Éléments sous droits d'auteur
www.biblio-scientifique.net





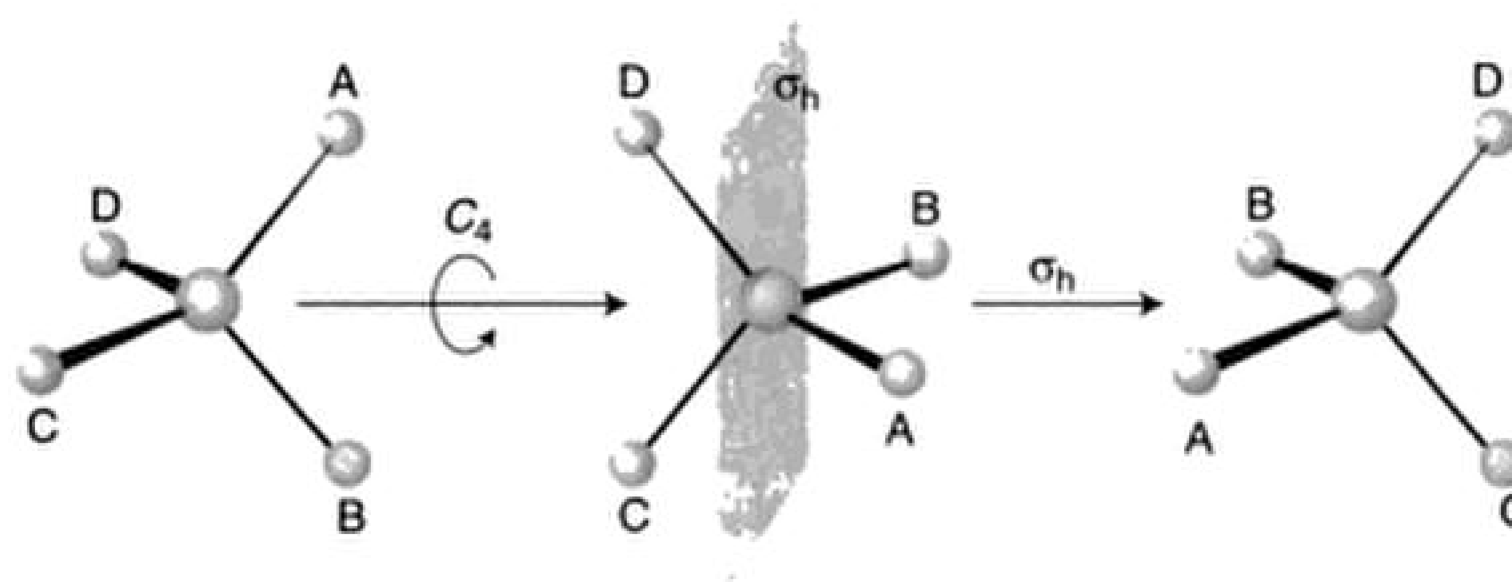
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.
www.biblio-scientifique.net



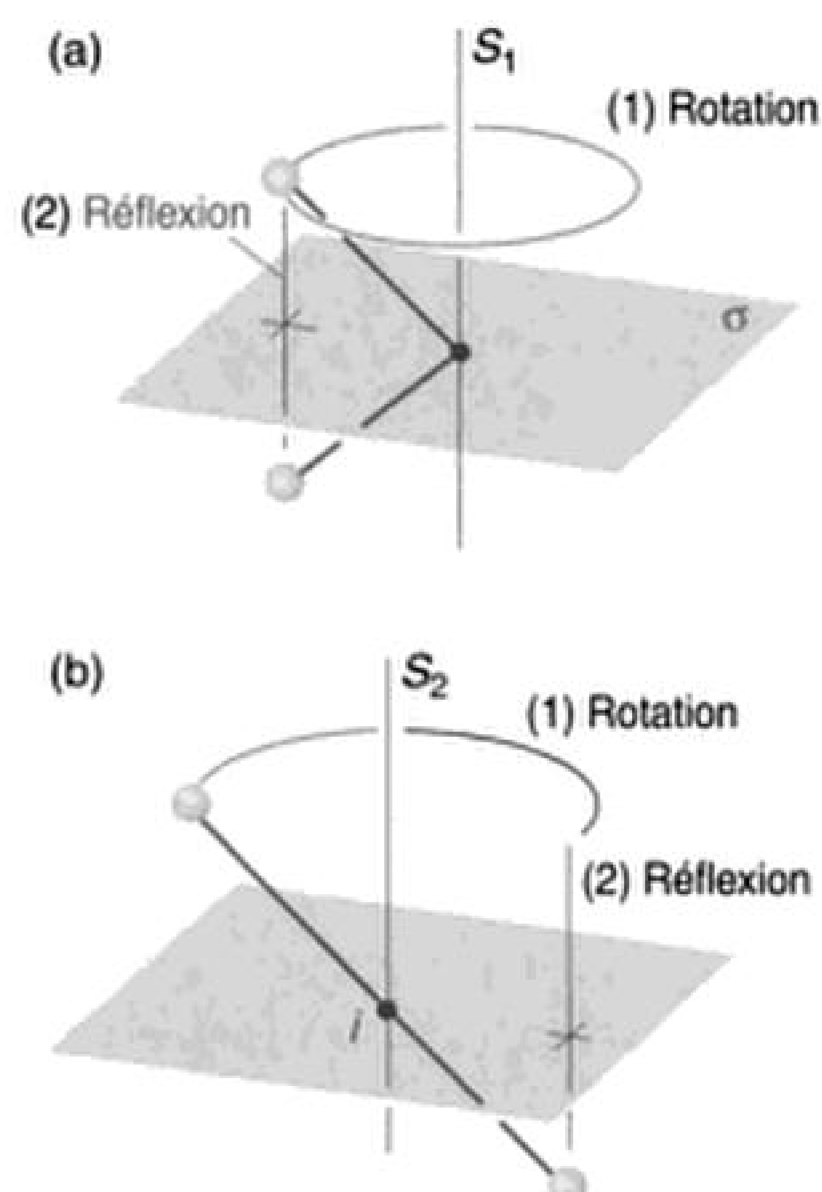
You have either reached a page that is unavailable for viewing or reached your viewing limit for this book.
www.biblio-scientifique.net







4.7 Un axe de roto-réflexion d'ordre quatre S_4 de la molécule CH_4.



4.8 (a) Un axe S_1 est équivalent à un plan de symétrie et (b) un axe S_2 est équivalent à un centre de symétrie.

d'une réflexion dans le plan perpendiculaire à cet axe (figure 4.7). On peut effectuer réellement une rotation ; une roto-réflexion ne peut pas être effectuée parce qu'elle transforme un objet gauche (une main gauche par exemple) en un objet droit (une main droite). L'illustration montre la roto-réflexion d'ordre quatre d'une molécule tétraédrique CH_4. Dans ce cas l'opération consiste en une rotation de **90°** autour de la bissectrice commune à deux angles de liaison HCH, suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe. Ni la rotation de **90°** ni la réflexion ne sont des opérations de symétrie pour CH_4. Nous pouvons voir que la molécule a bougé après chacune de ces opérations, mais leur effet *global* est une opération de symétrie parce que, si nous fermons les yeux jusqu'à ce que les deux opérations soient terminées, nous ne pourrons pas dire si la molécule a été déplacée. Cette roto-réflexion d'ordre quatre est notée $\boldsymbol{S_4}$. L'élément de symétrie, l'**axe de roto-réflexion** $\boldsymbol{S_n}$ ($\boldsymbol{S_4}$ dans l'exemple) est la combinaison d'un axe de rotation d'ordre *n* et d'un plan de symétrie perpendiculaire.

Un axe $\boldsymbol{S_1}$, une rotation de **360°** suivie d'une réflexion dans le plan horizontal, est équivalent à une réflexion seule dans le plan horizontal, donc $\boldsymbol{S_1}$ et σ_h sont identiques ; on utilise en général plutôt le symbole σ_h que le symbole $\boldsymbol{S_1}$. De même, un axe $\boldsymbol{S_2}$, une rotation de **180°** suivie d'une réflexion dans le plan horizontal, est équivalent à une inversion ***i*** (figure 4.8), et on utilise plutôt le symbole ***i*** que le symbole $\boldsymbol{S_2}$.

À chaque opération de symétrie est associé un élément de symétrie ; les éléments de symétrie sont les axes de rotation, les plans de symétrie, les centres de symétrie et les axes de roto-réflexion.

Exemple 4.1 Identification d'un élément de symétrie

Quelle conformation de la molécule CH_3CH_3 possède un axe S_6 ?

Réponse Nous devons trouver une conformation qui laisse la molécule apparemment inchangée après une rotation de **360°/6 = 60°** suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe. Cette conformation et cet axe sont représentés en (**1**) ; il se trouve que cette conformation « décalée » de la molécule est la conformation de plus faible énergie, mais on ne peut pas prédire l'énergie sur la base des seuls arguments de symétrie.



1 Axe S_6

Autotest 4.1 Identifiez un axe C_3 de l'ion NH_4^+. Combien de ces axes y a-t-il dans l'ion ?

4.2 Groupes ponctuels des molécules

Pour attribuer une molécule à un groupe ponctuel particulier, nous établissons la liste des éléments de symétrie qu'elle possède et nous comparons cette liste à celle qui définit chaque groupe ponctuel. Les éléments de symétrie qui définissent chaque groupe sont rassemblés dans le tableau 4.2. Par exemple, si une molécule ne possède que l'élément identité (CHBrClF (**2**) en est un exemple), la liste de ces éléments contient uniquement ***E***

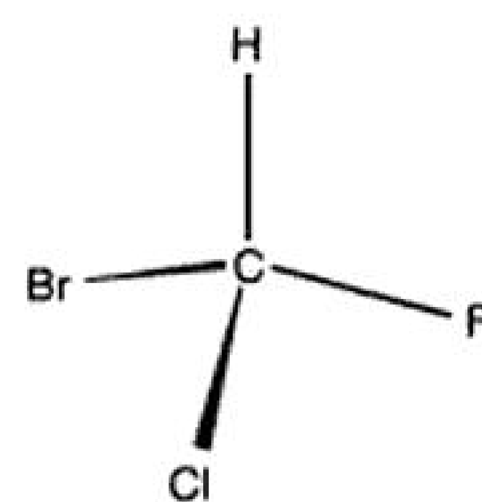
Éléments sous droits d'auteur

Tableau 4.2 La composition de quelques groupes courants*.

Groupe ponctuel	Éléments de symétrie	Forme	Exemples
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v$		H_2O, SO_2Cl_2
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		NH_3, PCl_3, $POCl_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, C_\infty, \ldots, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, C_2(x, y, z), \sigma(xy, yz, zx), i$		N_2O_4, B_2H_6
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3$		BF_3, PCl_5
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF_4, *trans*-MA_4B_2
$D_{\infty h}$	$E, C_\infty, \ldots, \infty\sigma_v, i, S_\infty, \ldots, \infty C_2$		H_2, CO_2, C_2H_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_4$		CH_4, $SiCl_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 3\sigma_v$		SF_6

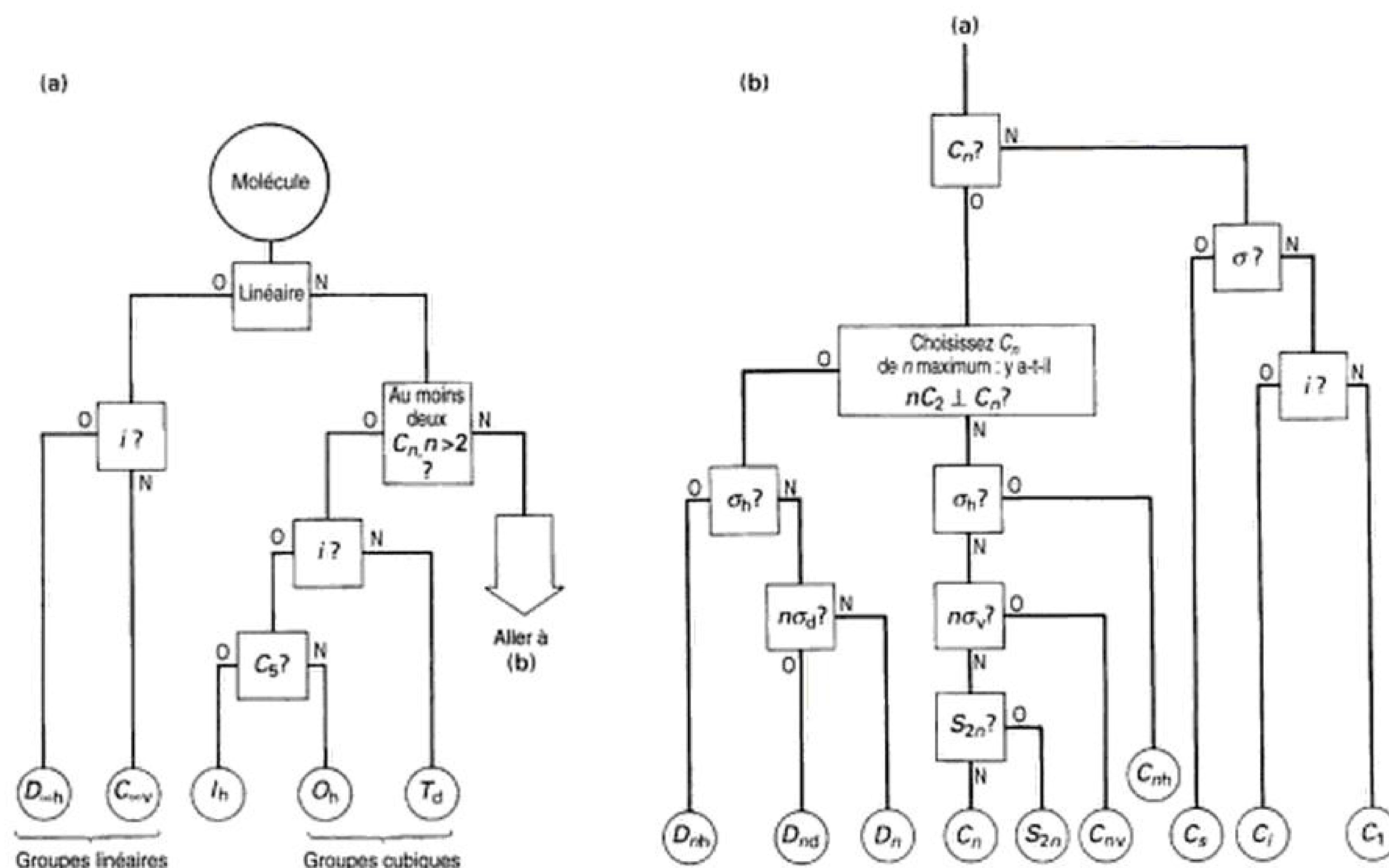
*Tous les éléments de chaque groupe ne sont pas cités, mais il y en a suffisamment pour qu'on puisse faire les attributions sans ambiguïté.

et nous cherchons le groupe qui ne contient que cet élément. Comme le groupe noté C_1 ne contient que l'élément E, la molécule CHBrClF appartient à ce groupe. La molécule CH_2BrCl appartient à un groupe un peu plus riche : il possède l'élément E (tous les groupes possèdent cet élément) et un plan de symétrie. Le groupe des éléments ((E, σ) ***est appelé*** C_s, et la molécule CH_2BrCl appartient à ce groupe. On peut continuer à appliquer



2 CHBrClF

Éléments sous droits d'auteur



4.9 Schéma de décision pour l'identification d'un groupe ponctuel moléculaire. Après avoir traversé la partie (a), passez à la partie (b) si nécessaire. Les symboles à chaque point de décision se rapportent aux éléments de symétrie (et non aux opérations correspondantes).

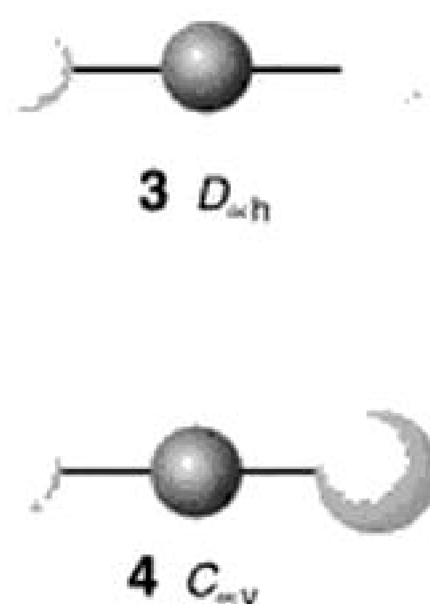
ce procédé et à attribuer les molécules au groupe qui correspond aux éléments de symétrie qu'elles possèdent. Le tableau 4.2 présente les groupes les plus courants et leurs noms. L'attribution d'une molécule à un groupe se fait en identifiant les éléments de symétrie qu'elle possède et en se référant au tableau. En pratique, les formes du tableau donnent de très bons indices pour identifier le groupe auquel appartient une molécule, au moins dans les cas simples. On peut utiliser le schéma de décision de la figure 4.9 pour attribuer systématiquement les groupes ponctuels les plus courants en répondant aux questions à chaque point de décision du schéma.

Exemple 4.2 Identifier le groupe ponctuel d'une molécule

À quels groupes ponctuels appartiennent H_2O et NH_3 ?

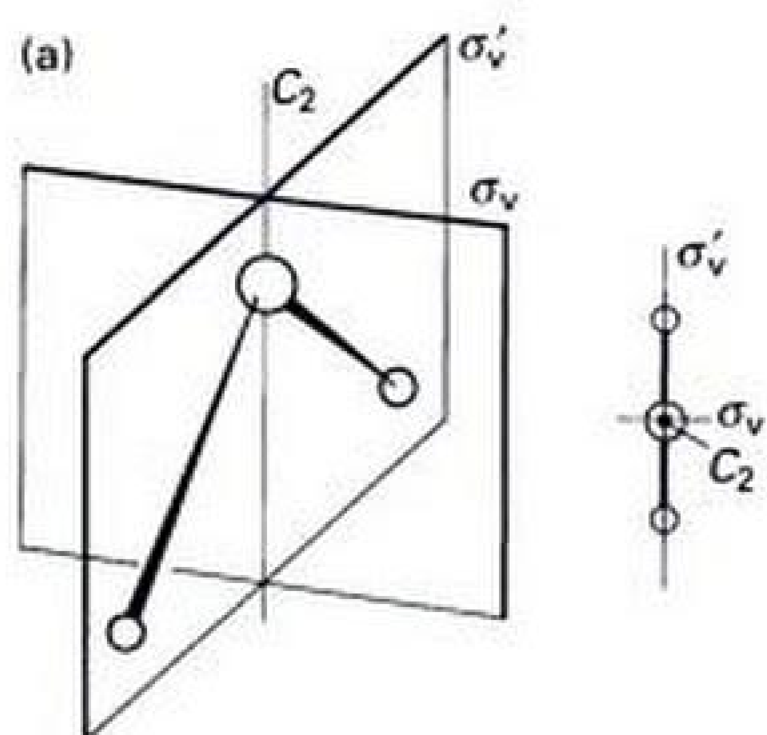
Réponse Cheminez dans la figure 4.9. Les éléments de symétrie apparaissent dans la figure 4.10. (a) H_2O possède l'identité (E), un axe de rotation d'ordre deux (C_2) et deux plans de symétrie verticaux (σ_v et σ'_v). Cet ensemble d'éléments (E, C_2, σ_v et σ'_v) correspond au groupe C_{2v}. (b) NH_3 possède l'identité (E), un axe d'ordre trois (C_3) et trois plans de symétrie verticaux ($3\sigma_v$). Cet ensemble d'éléments (E, C_3, $3\sigma_v$) identifie le groupe C_{3v}.

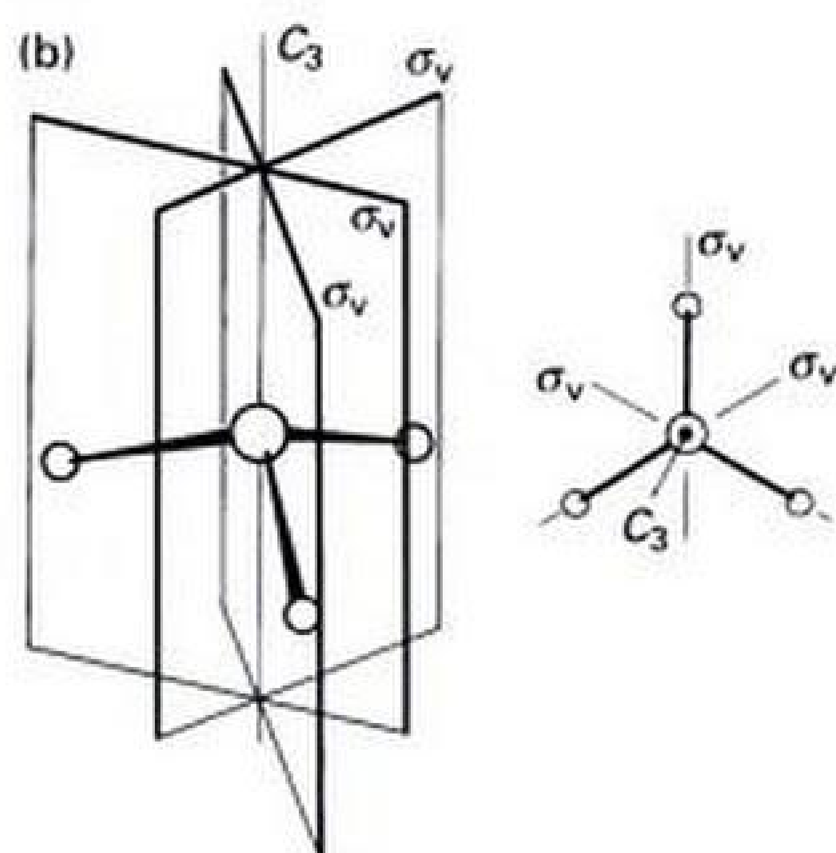
Autotest 4.2 Identifiez les groupes ponctuels de (a) BF_3, une molécule triangulaire plane, et de (b) l'ion tétraédrique SO_4^{2-}.



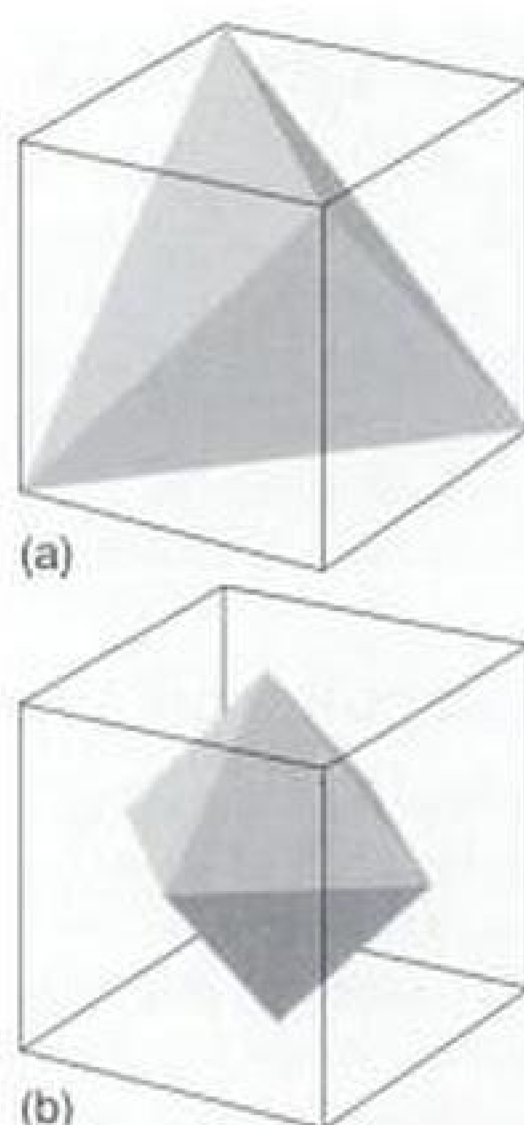
Il est très utile d'être capable de reconnaître immédiatement, d'un seul coup d'oeil, le groupe ponctuel de certaines molécules courantes. Les molécules linéaires ayant un centre de symétrie (H_2, CO_2, HC≡CH, (**3**)) appartiennent au groupe ponctuel $\boldsymbol{D_{\infty h}}$. Une molécule linéaire qui ne possède pas de centre de symétrie (HCl, OCS, NNO, (**4**)) appartient au groupe ponctuel $\boldsymbol{C_{\infty v}}$. Les molécules tétraédriques ($\boldsymbol{T_d}$) et octaédriques ($\boldsymbol{O_h}$) possèdent plus d'un axe de symétrie principal (figure 4.11) : la molécule tétraédrique CH_4, par exemple, possède quatre axes $\boldsymbol{C_3}$, selon chacune des liaisons C—H. Un groupe très proche, le groupe icosaédrique I_h caractéristique de l'icosaèdre, possède **12** axes

Éléments sous droits d'auteur

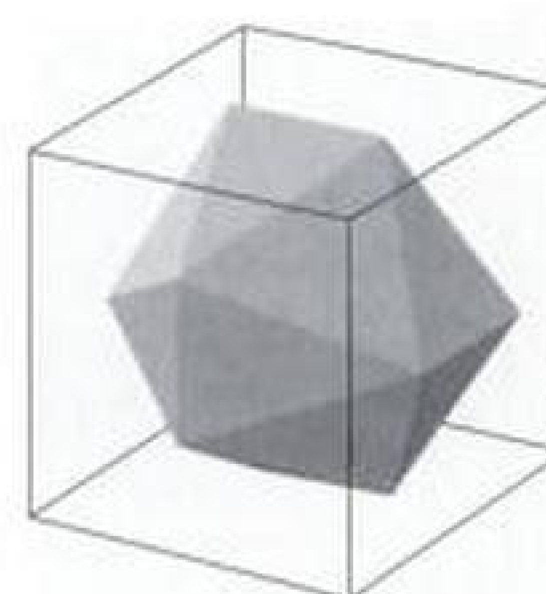




4.10 Les éléments de symétrie de (a) H_2O et de (b) NH_3. Les dessins de droite sont des vues de dessus et résument les schémas de gauche.



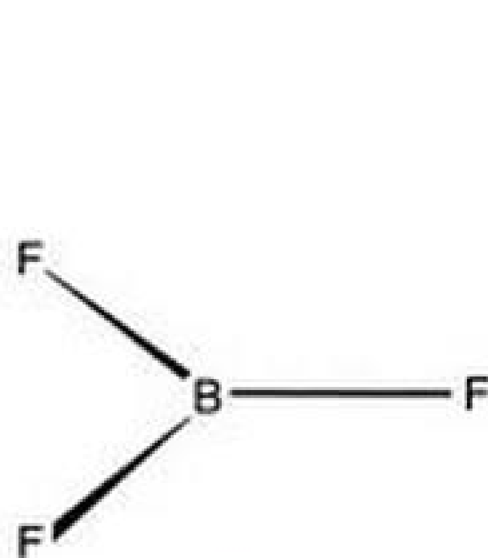
4.11 Formes ayant les symétries des groupes (a) T_d, le tétraèdre, (b) O_h, l'octaèdre. Les deux sont reliés très fortement à la symétrie du cube.



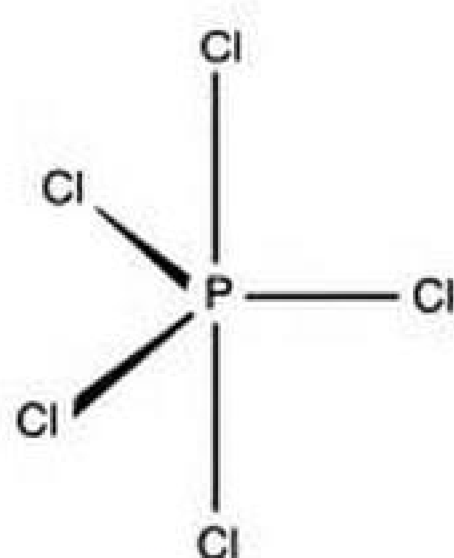
4.12 L'icosaèdre régulier de groupe ponctuel I_h et sa relation au cube.

d'ordre cinq (figure 4.12). Le groupe icosaédrique est important pour certains composés du bore et pour la molécule de fullérène C_{60}.

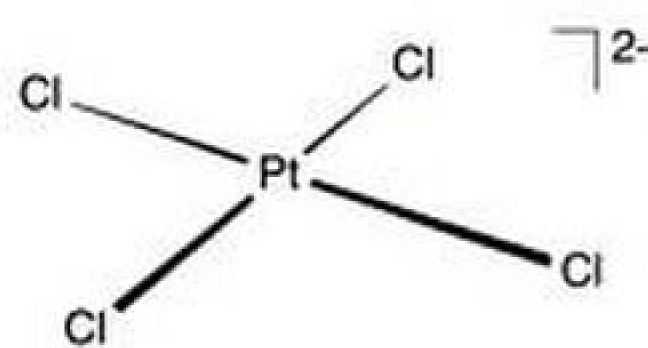
La répartition des molécules dans les divers groupes ponctuels est très inégale. Certains des groupes les plus courants des molécules sont les groupes de faible symétrie $\boldsymbol{C_1}$ et $\boldsymbol{C_s}$, les groupes $\boldsymbol{C_{2v}}$ (par exemple pour SO_2) et $\boldsymbol{C_{3v}}$ (par exemple pour NH_3) pour un grand nombre de molécules polaires, et les groupes tétraédrique et octaédrique de haute symétrie. De nombreuses molécules linéaires appartiennent aux groupes $\boldsymbol{C_{\infty v}}$ (HCl, OCS) et $\boldsymbol{D_{\infty h}}$ (Cl_2 et CO_2), un grand nombre de molécules triangulaires planes (comme BF_3 (**5**)) et de molécules en bipyramide trigonale (comme PCl_5(**6**)) appartiennent au groupe $\boldsymbol{D_{3h}}$, et les molécules carrées planes à $\boldsymbol{D_{4h}}$ (**7**). Les molécules dites « octaédriques » ayant deux substituants opposés, comme (**8**), sont aussi $\boldsymbol{D_{4h}}$. Ce dernier exemple montre



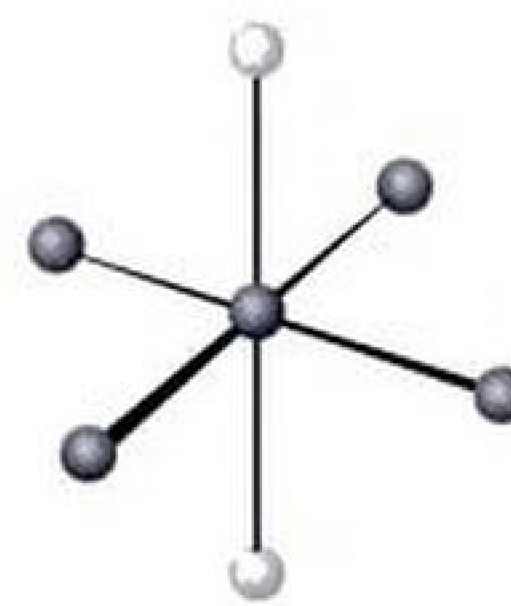
5 BF_3, D_{3h}



6 PCl_5, D_{3h}

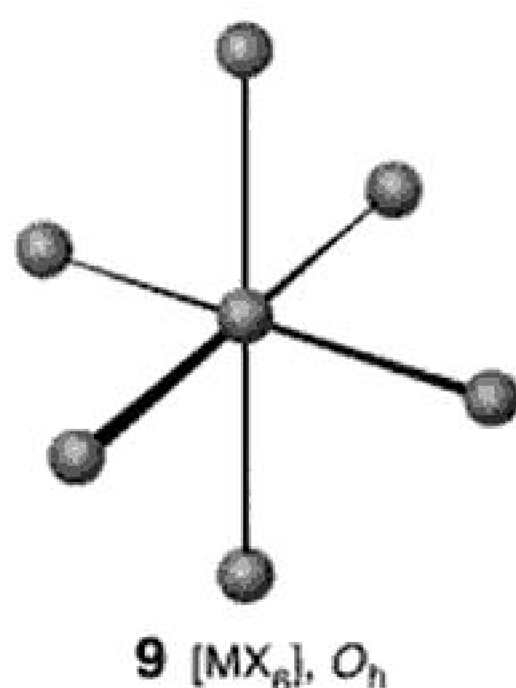


7 $[PtCl_6]^{2-}$, D_{4h}



8 $[MX_4Y_2]$, D_{4h}

Éléments sous droits d'auteur



9 $[MX_6]$, O_h

que la classification d'une molécule dans un groupe ponctuel est plus précise que l'usage habituel des termes « octaédrique » et « tétraédrique ». On peut par exemple dire abusivement qu'une molécule est octaédrique même si les six groupements fixés à l'atome central sont différents. Cependant, elle n'appartient au groupe ponctuel $\boldsymbol{O_h}$ que si les six groupements sont identiques (**9**).

On identifie les groupes ponctuels des molécules en notant les éléments de symétrie de la molécule et en comparant la liste de ces éléments avec celle qui définit chaque groupe.

Applications de la symétrie

Une application importante de la symétrie en chimie inorganique est la construction et la notation des orbitales moléculaires (voir les paragraphes 4.5 - 4.7). Cependant, il y a plusieurs autres applications du classement des molécules en groupes. On peut en particulier utiliser le groupe pour savoir si une molécule est polaire ou chirale. Dans la plupart des cas, nous n'avons pas besoin d'utiliser la massue de la théorie des groupes pour casser la noix de cette question, mais ces exemples donnent un aperçu de l'approche qu'on peut utiliser lorsque le résultat n'est pas évident.

4.3 Molécules polaires

Une **molécule polaire** est une molécule qui possède un moment électrique permanent. Certains éléments de symétrie de la molécule excluent l'existence d'un moment électrique permanent, ou lui interdisent certaines orientations. Tout d'abord, *une molécule ne peut pas être polaire si elle possède un centre de symétrie*. L'existence d'un centre de symétrie implique que la molécule possède des distributions de charge identiques sur tous les points diamétralement opposés par rapport au centre de symétrie. Cette symétrie exclut l'existence d'un moment dipolaire. Ensuite, et pour la même raison, le moment dipolaire ne peut pas être perpendiculaire à un plan de symétrie ou à un axe de rotation de la molécule. Par exemple, un plan de symétrie exige la présence d'atomes identiques de part et d'autre de ce plan, et il ne peut donc y avoir de moment dipolaire à travers ce plan. De même, un axe de rotation implique la présence d'atomes identiques aux points reliés par la rotation correspondante, ce qui exclut un moment dipolaire perpendiculaire à cet axe. En résumé :

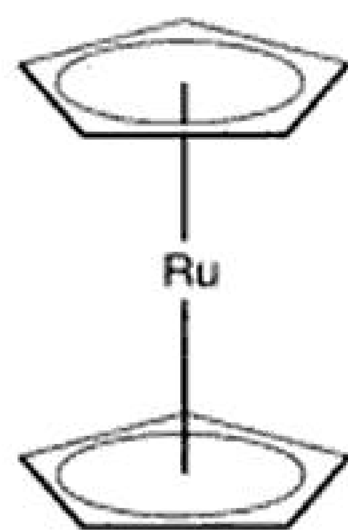
1 Une molécule ne peut pas être polaire si elle possède un centre de symétrie.

2 Une molécule ne peut pas avoir un moment dipolaire électrique perpendiculaire à un plan de symétrie.

3 Une molécule ne peut pas avoir un moment dipolaire électrique perpendiculaire à un axe de rotation.

Certaines molécules possèdent un axe de symétrie qui exclut un moment dipolaire dans un plan et un autre axe ou plan de symétrie qui l'exclut dans une autre direction. Ces deux (ou plus) éléments de symétrie interdisent la présence d'un moment dipolaire dans *toute* direction. Par exemple, toute molécule ayant un axe $\boldsymbol{C_n}$ et, ou bien un axe $\boldsymbol{C_2}$ perpendiculaire à cet axe, ou bien un plan de symétrie σ_h perpendiculaire à cet axe, ne peut avoir de moment dipolaire dans aucune direction. Toute molécule appartenant à un groupe ponctuel $\boldsymbol{D}$ possède ces caractéristiques, donc ces molécules sont toutes apolaires ; la molécule BF_3 ($\boldsymbol{D_{3h}}$) est donc apolaire. De même, les molécules qui appartiennent aux groupes tétraédrique, octaédrique et icosaédrique possèdent plusieurs axes de rotation perpendiculaires et sont donc apolaires ; donc SF_6 ($\boldsymbol{O_h}$) et CCl_4 ($\boldsymbol{T_d}$) sont apolaires.

Une molécule ne peut pas être polaire si elle appartient à l'un des groupes suivants : (1) tout groupe comprenant un centre de symétrie ; (2) tous les groupes D et leurs dérivés ; (3) les groupes cubiques (T, O), le groupe icosaédrique (I) et leurs modifications.



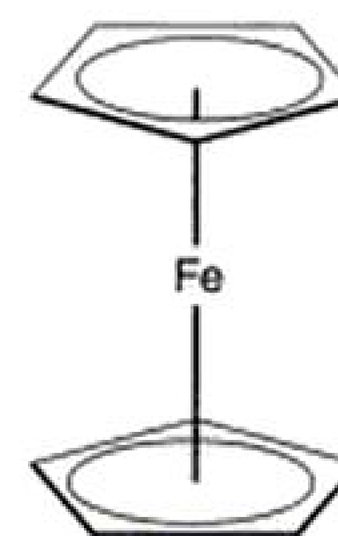
10 Ruthénocène, $Ru(Cp)_2$

Exemple 4.3 Trouver si une molécule peut être polaire

La molécule de ruthénocène (**10**) est un prisme pentagonal où l'atome Ru est pris en sandwich entre deux cycles C_5H_5. Est-elle polaire ?

Éléments sous droits d'auteur

Réponse Nous devons trouver si le groupe ponctuel est *D* ou cubique, parce que la molécule ne peut avoir de moment électrique permanent dans aucun de ces cas. La figure 4.9 nous apprend que le prisme pentagonal appartient au groupe ponctuel D_{5h}. La molécule est donc apolaire.



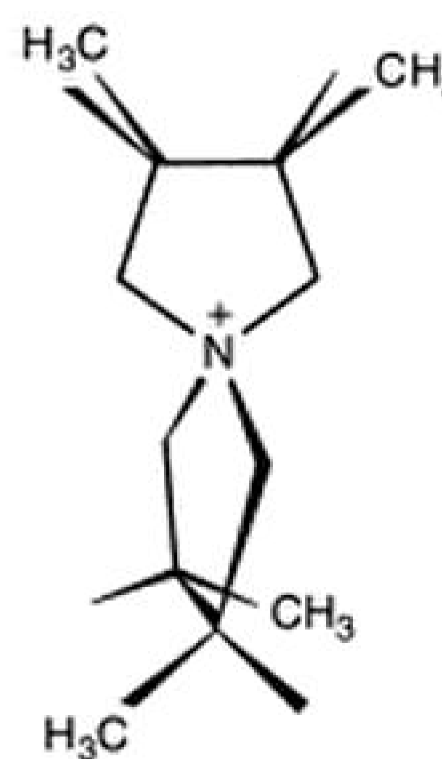
11 Ferrocène (conformation de plus haute énergie), Fe $(Cp)_2$

Autotest 4.3 Une conformation de la molécule de ferrocène qui est à **4 kJ.mol⁻¹** (0,04 eV) au-dessus de la configuration de plus basse énergie est un antiprisme pentagonal (**11**). Est-elle polaire ?

4.4 Molécules chirales

Une **molécule chirale** (du terme grec signifiant « main ») est une molécule qu'on ne peut pas superposer à son image spéculaire (son image dans un miroir). Une main est chirale dans la mesure où l'image spéculaire de la main gauche est la main droite, et où on ne peut pas superposer les deux mains. Si elles ont une durée de vie assez longue pour pouvoir être observées, les molécules chirales sont **optiquement actives**, ce qui signifie qu'elle font tourner le plan de la lumière polarisée. Une molécule chirale et son image spéculaire sont appelées **énantiomères** (du terme grec signifiant « les deux »). Les couples de molécules énantiomères font tourner le plan de polarisation de la lumière de la même quantité dans des directions opposées.

Le critère de chiralité de la théorie des groupes est que la molécule ne doit pas posséder d'axe de roto-réflexion S_n. Une molécule qui possède un tel axe ne peut pas être chirale. Les groupes qui contiennent S_n sont D_{nh}, D_{nd}, et certains groupes cubiques (en particulier T_d et O_h). Par conséquent, une molécule comme CH_4 ou $Ni(CO)_4$ appartenant au groupe T_d n'est pas chirale. Le fait qu'un atome de carbone « tétraédrique » conduise à une activité optique (dans le cas de CHBrClF) permet de rappeler une fois encore que le vocabulaire de la théorie des groupes est plus strict que la terminologie courante : une molécule telle que CHBrClF appartient au groupe C_1 et non au groupe T_d. La molécule CHBrClF est tétraédrique dans le langage courant, mais non dans le vocabulaire de la théorie des groupes.



12

Lorsqu'on veut juger de la chiralité, il est important d'être attentif aux axes de roto-réflexion cachés. Ainsi, nous avons vu qu'un plan de symétrie seul est un axe S_1 et qu'un centre de symétrie est équivalent à un axe S_2. Par conséquent, les molécules qui possèdent un plan ou un centre de symétrie possèdent un axe de roto-réflexion et ne peuvent pas être chirales. Les molécules qui ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie (donc sans axe S_1 ni S_2) sont en général chirales, mais il faut s'assurer qu'elles ne possèdent pas d'axe de roto-réflexion d'ordre plus élevé. Par exemple, l'ion ammonium quaternaire (**12**) ne possède ni plan de symétrie (S_1), ni centre de symétrie (S_2), mais il possède un axe S_4 (il appartient en fait au groupe S_4) et n'est donc pas chiral.



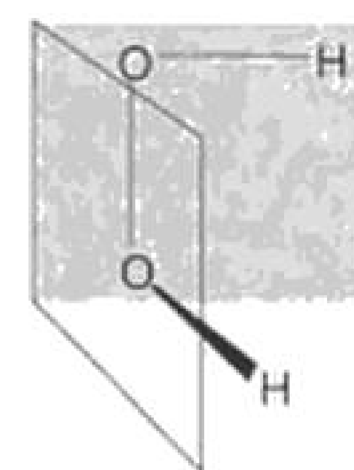
13 $[Cr(ox)_3]^{3-}$, D_3

Une molécule est achirale si (1) elle possède un axe de roto-réflexion, (2) elle appartient aux groupes D_{nh} ou D_{nd} (mais elle peut être chirale si elle appartient aux groupes D_n), (3) elle appartient à T_d ou O_h.

Exemple 4.4 Trouver si une molécule est chirale

L'ion $[Cr(ox)_3]^{3-}$, où ox indique l'ion oxalate $O_2CCO_2^{2-}$, a la structure (**13**). Est-il chiral ?

Réponse Nous commençons par identifier le groupe ponctuel. En suivant le chemin indiqué par la figure 4.9, on trouve que cet ion appartient au groupe ponctuel D_3. Ce groupe comprend les éléments (E, C_3, $3C_2$) et ne contient donc pas d'axe de roto-réflexion (ni explicitement, ni de façon déguisée). L'ion complexe est donc chiral et, comme il est stable, optiquement actif.



14

Autotest 4.4 La forme gauche de H_2O_2 (**13**)est-elle chirale ?

Éléments sous droits d'auteur







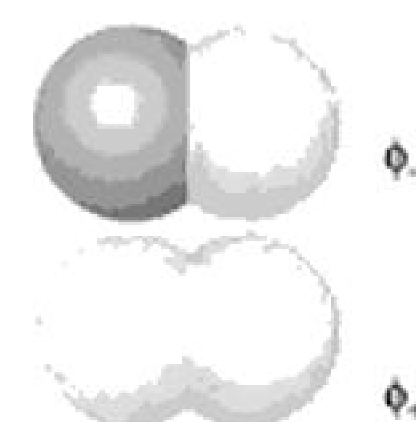




se combiner avec ces deux orbitales **2p** et former les orbitales ***e*** liantes et antiliantes doublement dégénérées de la molécule. Ces orbitales sont de la forme

$$\psi_e = \{c_1\phi_{N2p_x} + c_2\phi_2, \qquad c_3\phi_{N2p_y} + c_4\phi_3\} \tag{2}$$

Le couple liant est noté **1*e*** et le couple antiliant **2*e***.



15

Exemple 4.7 Identification des orbitales de symétrie adaptée

Les orbitales H1*s* de H_2O (du groupe ponctuel C_{2v}) forment deux combinaisons linéaires de symétrie adaptée $\phi_+ = \phi_{A1s} + \phi_{B1s}$ et $\phi_- = \phi_{A1s} - \phi_{B1s}$ (**15**). Quelles doivent être leurs notations de symétrie ? Avec quelles orbitales de O peuvent-elles former des orbitales moléculaires ?

Réponse Dans C_2, ϕ_+ ne change pas de signe mais ϕ_- change de signe ; leurs caractères sont respectivement **+1** et **−1**. Dans les réflexions, ϕ_+ ne change pas de signe ; ϕ_- change de signe dans σ_v, si bien que son caractère est **−1** pour cette opération. Les caractères sont donc :

	E	C_2	σ_v	σ_v'
ϕ_+	1	1	1	1
ϕ_-	1	−1	−1	1

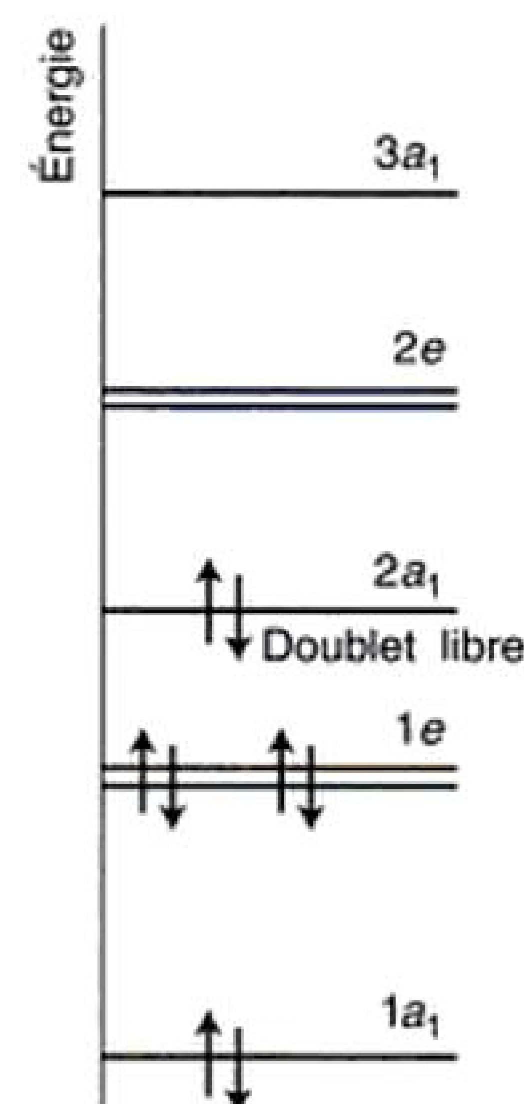
Ce tableau indique que ces orbitales sont respectivement de symétrie $\mathbf{A_1}$ et $\mathbf{B_2}$. On serait arrivé plus directement à la même conclusion en se référant à l'appendice 3. Selon les indications à droite du tableau de caractères, les orbitales O2*s* et O2p_z sont aussi de symétrie $\mathbf{A_1}$; O2p_y est de symétrie $\mathbf{B_2}$. Les combinaisons linéaires qui peuvent se former sont donc :

$$\begin{aligned}\psi_{a_1} &= c_1\phi_{O2s} + c_2\phi_{O2p_z} + c_3\phi_+ \\ \psi_{b_2} &= c_4 1\phi_{O2p_y} + c_5\phi_-\end{aligned} \tag{3}$$

Les trois orbitales a_1 ont un caractère liant, intermédiaire et antiliant selon les signes relatifs des trois coefficients. De même, selon les signes relatifs des deux coefficients, l'une des deux orbitales b_2 est liante et l'autre est antiliante.

Autotest 4.7 Quelle est la notation de symétrie de la combinaison linéaire de symétrie adaptée $\phi = \phi_{A1s} + \phi_{B1s} + \phi_{C1s} + \phi_{D1s}$ de CH_4 où ϕ_{J1s} est une orbitale atomique H1*s* de l'atome J ?

Une analyse de la symétrie n'a rien à dire sur les énergies des orbitales, sauf d'indiquer les dégénérescences. Pour calculer les énergies, et même pour mettre en ordre les orbitales, il est nécessaire d'avoir recours à la mécanique quantique ; pour les déterminer expérimentalement, il faut se tourner vers des techniques comme la spectroscopie photoélectronique. Toutefois, dans les cas simples, nous pouvons utiliser les règles générales exposées au paragraphe 3.12a pour apprécier les énergies relatives des orbitales. Dans NH_3 par exemple, l'orbitale $\boldsymbol{a_1}$, qui est composée de l'orbitale de faible énergie N**2*s***, sera probablement l'orbitale de plus basse énergie et sa partenaire antiliante, **3**$\boldsymbol{a_1}$, l'orbitale de plus haute énergie. L'orbitale liante ***e*** vient immédiatement après $\boldsymbol{a_1}$, suivie de l'orbitale **2**$\boldsymbol{a_1}$, qui est largement non liante. Cette analyse qualitative conduit au schéma des niveaux d'énergie de la figure 4.21. Actuellement, on peut utiliser sans difficulté l'un des logiciels largement répandus pour calculer directement les énergies des orbitales selon une méthode *ab initio* ou semi-empirique. Les énergies de la figure 4.21 ont été en fait calculées en utilisant une méthode *ab initio*. Néanmoins, la facilité avec laquelle on obtient les valeurs calculées par ordinateur ne doit pas faire oublier qu'on peut comprendre l'ordre des niveaux d'énergie en étudiant la structure des orbitales.



4.21 Diagramme schématique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de NH_3, et indication de sa configuration électronique à l'état fondamental. La forme des orbitales elles-mêmes est donnée dans la figure 3.32.

La procédure générale de construction d'un schéma d'orbitales moléculaires pour une molécule relativement simple peut être résumée ainsi :[4]

[4] Une procédure plus descriptive est donnée par S. Dhar, *J. Coord.Chem.* **29**, 17 (1993).

Éléments sous droits d'auteur

1 Attribuez un groupe ponctuel à la molécule.

2 Examinez les formes des combinaisons linéaires de symétrie adaptée dans l'appendice 4.

3 Classez les SALC de tous les fragments moléculaires par ordre d'énergie croissante, en notant d'abord s'ils viennent d'orbitales ***s***, ***p*** ou ***d*** (et classez-les dans l'ordre $s < p < d$), et ensuite le nombre de nœuds internucléaires.

4 Combinez les SALC de même type de symétrie de deux fragments, et construisez *N* orbitales moléculaires à partir de *N* SALC.

5 Estimez les énergies relatives des orbitales moléculaires à partir de considérations sur le recouvrement et les énergies relatives des orbitales de départ, et représentez les niveaux sur un diagramme de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires (en indiquant l'origine des orbitales).

6 Confirmez, corrigez et révisez cet ordre qualitatif en effectuant un calcul d'orbitales moléculaires à l'aide d'un logiciel du commerce.

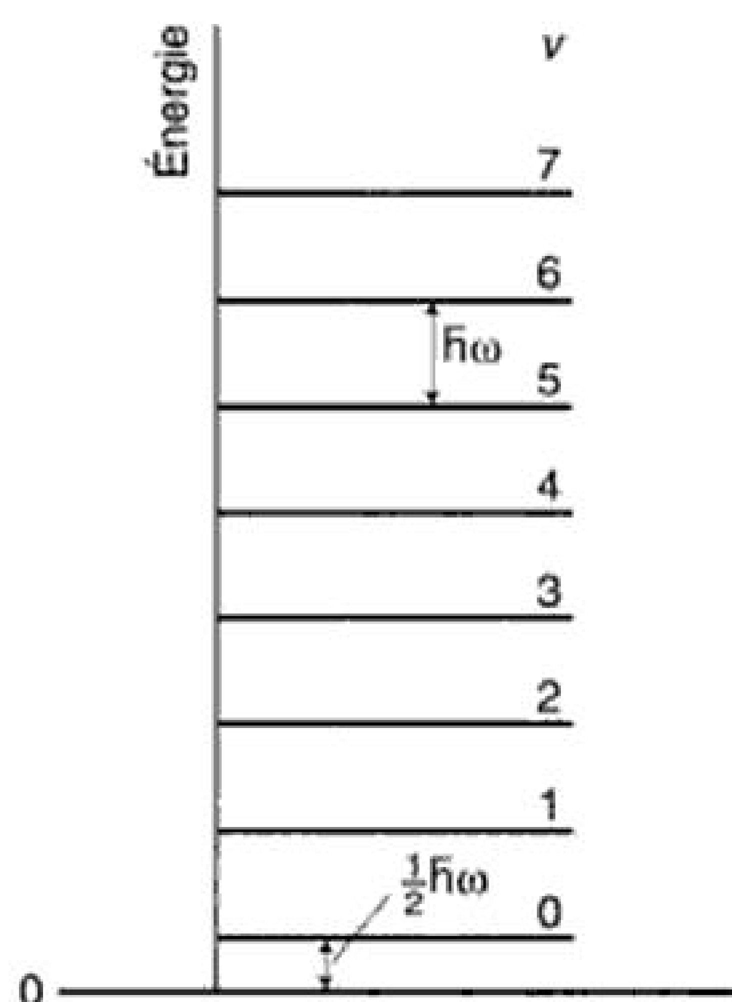
Les symétries des vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires sont de petites déformations périodiques par rapport à la géométrie d'équilibre des molécules. Leur excitation par le rayonnement infrarouge (IR) est le fondement de la spectroscopie IR et leur excitation par des collisions non élastiques avec des photons du domaine visible et ultraviolet est le fondement de la spectroscopie Raman. L'interprétation des spectres IR et Raman est nettement simplifiée par la prise en compte de la symétrie de la molécule en question, et nous verrons dans ce paragraphe une partie du raisonnement impliqué.

4.8 Molécules vibrantes : les modes de vibration

Rappelons d'abord quelques principes généraux des vibrations moléculaires du point de vue de la théorie quantique.

(a) Niveaux d'énergie vibrationnels



4.22 Niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique. Remarquez que les niveaux sont également espacés et que l'énergie du point zéro est la moitié de l'espacement. L'espacement augmente lorsque la constante de force (la raideur) de la liaison augmente et lorsque la masse réduite de la molécule en vibration diminue.

Nous pouvons considérer une liaison dans une molécule comme un ressort, et le fait d'étirer ce ressort d'une distance x produit une force de rappel F. Pour de petits déplacements par rapport à l'équilibre, la force de rappel est proportionnelle au déplacement, et nous écrivons $F = -kx$. La constante de proportionnalité k est la **constante de force** de la liaison : plus la liaison est rigide, plus sa constante de force est grande. Une particule qui subit ce type de force de rappel est appelée **oscillateur harmonique**. Les solutions de l'équation de Schrödinger pour un oscillateur harmonique montrent que les énergies permises sont :

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{4}$$

où m est la **masse réduite** de l'oscillateur. Pour une molécule diatomique constituée d'atomes de masses m_A et m_B, les deux atomes se déplacent lors de la vibration et la masse réduite est donnée par

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Cette expression est plausible car, si **A** est très lourd (c'est-à-dire si $m_A >> m_B$, si bien que $m \approx m_B$), seul **B** se déplace de façon appréciable pendant la vibration et les niveaux d'énergie vibrationnelle sont déterminés essentiellement par m_B, la masse de l'atome le plus léger. Les niveaux d'énergie donnés par l'équation 4 sont illustrés par la figure 4.22. La fréquence ω est élevée si la constante de force est grande (la liaison rigide) et si la masse de l'oscillateur est faible (seuls les atomes légers se déplacent lors de la vibration moléculaire).

Il faut noter deux points importants pour les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique. L'un est qu'il existe une **énergie du point zéro**, l'énergie la plus faible

Éléments sous droits d'auteur

possible, qui est ici $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Cette énergie minimale inamovible est grande si la liaison est rigide (**k** grand) et si les masses des atomes vibrants sont faibles (**m** petit). Le deuxième point à noter est l'intervalle entre deux niveaux voisins (par exemple l'intervalle entre les niveaux $v = 0$ et $v = 1$), qui est égale à $\hbar\omega$ quel que soit v. Cet intervalle est grand si la liaison est rigide et si les masses des atomes sont petites. Les énergies des transitions vibrationnelles s'expriment en général en **nombre d'onde** $\tilde{\nu}$, l'inverse de la longueur d'onde avec $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$.[5] Les valeurs typiques de $\tilde{\nu}$ vont de **500** à **3500 cm^{-1}** et les transitions correspondantes se trouvent dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le tableau 4.4 donne quelques valeurs typiques des nombres d'onde vibrationnels de molécules diatomiques et des constantes de force qu'on en déduit.

Les molécules vibrent avec une fréquence qui augmente lorsque la constante de force de la liaison augmente et lorsque la masse diminue.

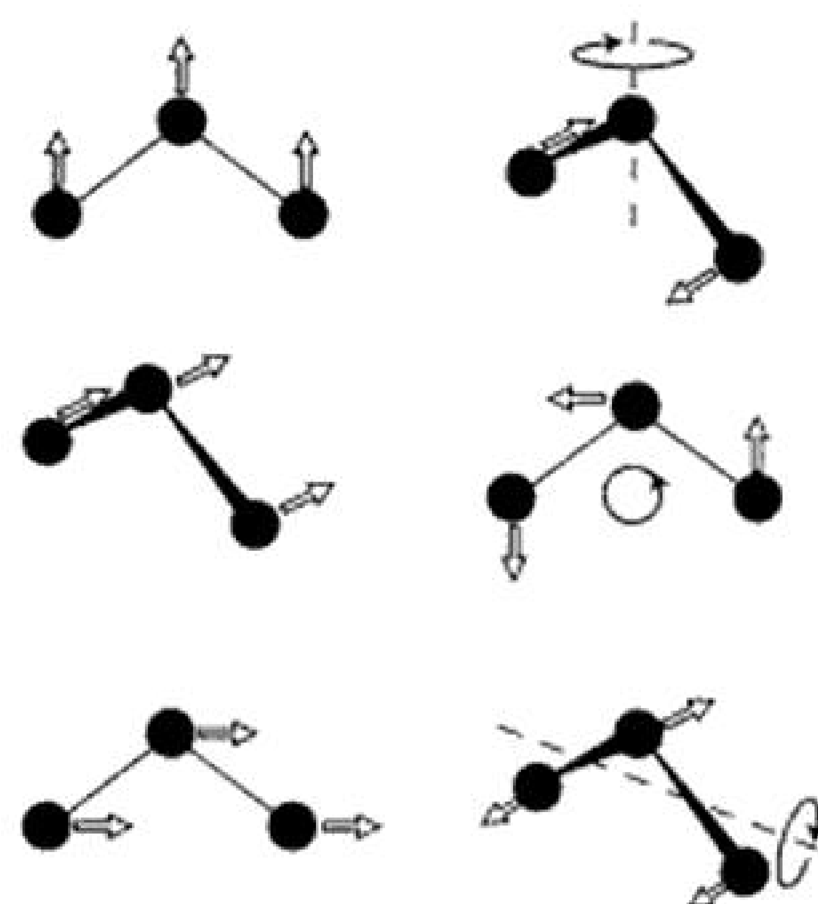
Tableau 4.4 Nombres d'onde des vibrations et constantes de force de molécules diatomiques.

Molécule	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	k (N m^{-1})
HCl	2885	4,8 × 10^2
Cl_2	557	3,2 × 10^2
Br_2	321	2,4 × 10^2
CO	2143	1,9 × 10^3
NO	1876	1,6 × 10^3

(b) Modes normaux de vibration

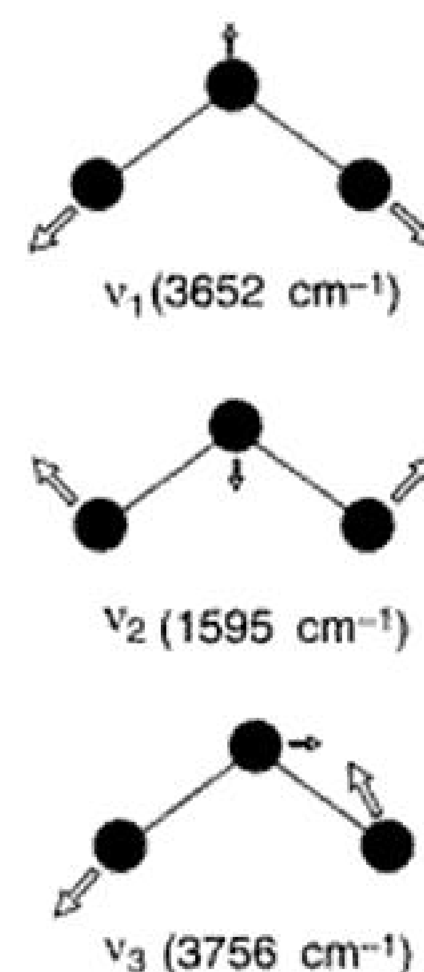
Les vibrations des molécules polyatomiques soulèvent un problème beaucoup plus complexe que celles des molécules diatomiques. Une molécule diatomique ne peut vibrer que selon un mode (son mode d'élongation), alors qu'une molécule polyatomique de N atomes peut vibrer selon $3N - 6$ modes.

Le nombre de modes de vibration indépendants d'une molécule polyatomique de N atomes se calcule en s'apercevant que le mouvement de chaque atome peut être décrit en fonction de déplacements selon trois directions perpendiculaires de l'espace. Le déplacement complexe des N atomes de la molécule polyatomique peut donc s'exprimer en fonction de $3N$ déplacements. Trois combinaisons de ces déplacements rendent compte du déplacement du centre de gravité de la molécule et correspondent à des translations de la molécule entière (figure 4.23). Si la molécule n'est pas linéaire, il faut trois autres combinaisons de ces déplacements pour caractériser la rotation de la molécule entière autour de son centre de gravité. Il reste donc $3N - 6$ combinaisons de déplacements qui laissent inchangés le centre de gravité et l'orientation de la molécule et qui sont des déformations de la molécule. Les molécules linéaires constituent un cas particulier parce qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe de la molécule : il n'y a que deux combinaisons de déplacements qui correspondent à un changement d'orientation de la molécule, et il y a donc $3N - 5$ modes de vibration. Ainsi, la molécule triatomique linéaire CO_2 possède quatre modes de vibration ($3 \times 3 - 5 = 4$), la molécule triatomique coudée H_2O en possède trois ($3 \times 3 - 6 = 3$) et la molécule octaédrique SF_6 quinze ($3 \times 7 - 6 = 15$).



4.23 Illustration de la méthode de comptage des déplacements des atomes d'une molécule non linéaire. Il y a en tout neuf déplacements atomiques. Trois combinaisons de ces déplacements correspondent à la translation de la molécule entière dans l'espace, et trois combinaisons correspondent aux rotations. Par conséquent, trois combinaisons (celles de l'illustration suivante) correspondent aux vibrations de la molécule qui laissent inchangés son centre de gravité et son orientation.

Les $3N - 6$ modes de vibration d'une molécule non linéaire (et les $3N - 5$ modes d'une molécule linéaire) peuvent être décrits de plusieurs façons. L'une des descriptions les plus utiles implique l'identification des **modes normaux** de la molécule par une combinaison de raisonnements et de calculs de symétrie fondés sur les constantes de force des liaisons. Les modes normaux d'une molécule sont des mouvements collectifs d'atomes qui sont indépendants les uns des autres (pourvu que le mouvement soit harmonique) dans la mesure où l'excitation de l'un quelconque de ces modes ne stimule pas le mouvement d'un autre mode normal. La figure 4.24 représente les trois modes de vibration indépendants de la molécule triatomique coudée H_2O. Chaque schéma de la figure représente un point extrême de la vibration. Dans ce type de schéma, nous ne montrons que les directions relatives des déplacements dans une phase de la vibration ; nous ne montrons pas les déplacements correspondants lorsque les atomes reviennent vers leur position d'équilibre. Chaque mode possède sa fréquence caractéristique, et les nombres d'onde correspondants pour H_2O figurent sur l'illustration.

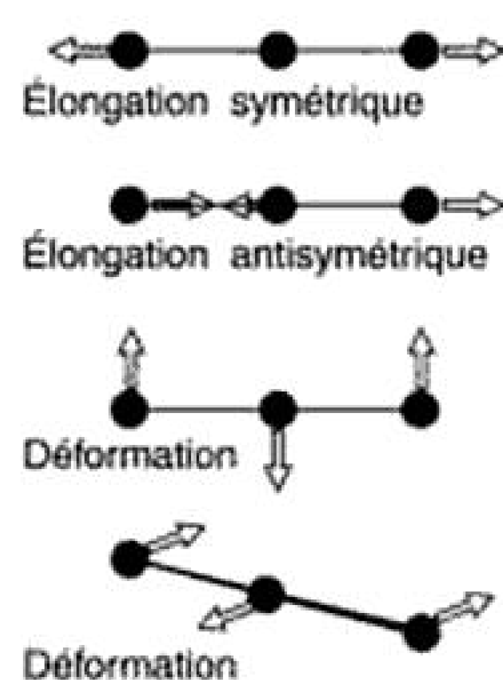


4.24 Les trois modes normaux de H_2O et leurs nombres d'onde.

Bien que les modes normaux soient des mouvements collectifs de tous les atomes de la molécule, il est fréquemment possible d'identifier la vibration comme étant principalement une vibration d'élongation ou une vibration de déformation. Par exemple, deux des

[5] Cette relation vient de $\omega = 2\pi\nu$ et $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$.

Éléments sous droits d'auteur



4.25 Les quatre modes normaux de CO_2. Les deux modes de déformation ont la même fréquence. L'élongation symétrique laisse le moment dipolaire électrique inchangé (à zéro), mais l'élongation antisymétrique et les modes de déformation font varier le moment dipolaire électrique.

Tableau 4.5 Nombres d'onde de groupe de quelques groupements importants présents dans les molécules inorganiques

Groupement	Nombre d'onde (cm^{-1})
CN terminal	2200-2000
CO terminal	2150-1850
CO pontant	1850-1700
MH terminal d'un hydrure du bloc *d*	1950-1750
OO superoxo	1200-1100
OO peroxo	920-750
MX des halogénures métalliques du bloc *d* (X = Cl, Br, I)	450-150
Liaison métal-métal	250-150*

vibrations de la figure 4.25 (ν_1 et ν_3) ont des nombres d'onde voisins parce que les deux modes impliquent principalement l'élongation des liaisons O—H. Chaque fois qu'on peut attribuer une vibration à un type principal de déplacement (élongation ou déformation, par exemple), on peut en première approximation la nommer selon ce type de déplacement. Ainsi, dans le spectre, nous parlons de la région d'élongation de O—H, de la région d'élongation de C—O ou de la région de déformation de H—O—H.

Le tableau 4.5 donne quelques nombres d'onde caractéristiques des régions d'absorption des spectres IR des molécules inorganiques. Ces nombres d'onde caractéristiques sont appelés **nombres d'onde de groupe** (plus communément « fréquences de groupe »). Leur observation dans un spectre est d'une grande aide pour reconnaître la présence de certains groupes d'atomes dans la molécule et pour l'identifier.

Une molécule non linéaire constituée de N atomes possède 3N - 6 modes de vibration ; si elle est linéaire, elle possède 3N - 5 modes de vibration. Les modes normaux d'une molécule sont des mouvements collectifs indépendants des atomes.

4.9 Considérations de symétrie

Revenons maintenant à la façon dont la symétrie d'une molécule peut aider à analyser les spectres IR et Raman. Il faut prendre en considération deux aspects de la symétrie. L'un est l'information obtenue directement par la connaissance du groupe ponctuel de la molécule globale. L'autre est l'information supplémentaire donnée par la connaissance du type de symétrie de chaque mode normal.

Les principes généraux des spectroscopies IR et Raman sont exposés dans la Boîte 4.1. Pour cette discussion, nous devons noter que l'absorption d'un rayonnement infrarouge peut se produire lorsque la vibration provoque une variation du moment dipolaire électrique de la molécule. Une transition Raman peut se produire lorsque la polarisabilité de la molécule varie pendant la vibration. Les vibrations qui peuvent donner lieu à des absorptions dans les spectres IR ou Raman sont dites respectivement **actives en infrarouge** ou **actives en Raman**. Les vibrations qui ne donnent pas lieu à des absorptions sont dites **inactives**.

(a) Informations données par le groupe ponctuel : la règle d'exclusion

Il est facile de voir intuitivement que les trois déplacements de la figure 4.24 provoquent des variations du moment dipolaire moléculaire de H_2O. Il en résulte que les trois modes sont actifs en IR. Il est beaucoup plus difficile de juger si un mode est actif en Raman, parce qu'il est difficile de savoir si une déformation particulière de la molécule provoque une variation de la polarisabilité. En fait, les trois modes de H_2O sont actifs à la fois en Raman et en IR. Cette difficulté à prévoir l'activité est partiellement surmontée par la **règle d'exclusion**, qui est parfois d'un grand secours :

- Si une molécule possède un centre de symétrie, aucun de ses modes ne peut être actif à la fois en IR et en Raman.

(Un mode peut être inactif dans les deux). H_2O ne possède pas de centre de symétrie, donc les trois modes de vibration peuvent être actifs à la fois en IR et en Raman.

Pour illustrer l'utilité de la règle d'exclusion, considérons CO_2, une molécule linéaire ayant un centre de symétrie sur l'atome C. La figure 4.25 montre ses quatre modes normaux. L'un des modes est un mouvement d'élongation symétrique des deux atomes O est est appelé **élongation symétrique**. Ce mode de vibration laisse invariant le moment dipolaire électrique, égal à zéro ; il est donc inactif en IR et peut être actif en Raman (il l'est en fait). Dans un autre mode, l'**élongation antisymétrique**, l'atome C se déplace dans la direction opposée à celle des deux atomes O. Il en résulte qu'un moment dipolaire électrique non nul apparaît au cours de la vibration et que ce mode est actif en IR. Comme la molécule CO_2 possède un centre de symétrie, la règle d'exclusion dit qu'il ne peut pas être actif en Raman. Les deux **modes de déformation** provoquent l'apparition d'un moment dipolaire et sont donc actifs en IR. D'après la règle d'exclusion, les deux modes de déformation sont inactifs en Raman.

Éléments sous droits d'auteur



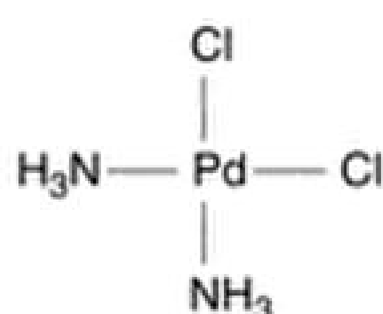
Si une molécule possède un centre de symétrie, aucun de ses modes ne peut être actif à la fois en IR et en Raman.

Exemple 4.8 Utilisation de la règle d'exclusion

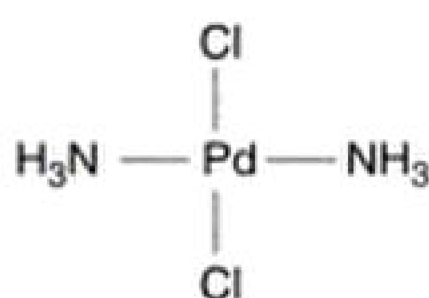
Le mode de « respiration » symétrique de SF_6 est actif en Raman. Peut-on le détecter dans le spectre IR ?

Réponse La molécule appartient au groupe ponctuel O_h et possède un centre de symétrie (sur l'atome S). La règle d'exclusion s'applique, et le mode actif en Raman ne peut pas être actif en IR.

Autotest 4.8 Le mode de déformation de N_2O est actif en IR. Peut-il être également actif en Raman ?



16 *cis*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$



17 *trans*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$

(b) Informations données par les symétries des modes normaux

Jusqu'à présent, nous avons remarqué qu'il est souvent intuitivement évident de juger si un mode de vibration provoque une variation du dipôle électrique et est donc actif en IR. Lorsque l'intuition n'est plus fiable (parce que la molécule est compliquée ou que le mode de vibration est difficile à visualiser), on peut utiliser une analyse de la symétrie. Nous illustrerons cette procédure en considérant les deux espèces carrées planes (**16**) et (**17**).[6] L'isomère *cis* est de symétrie C_{2v} alors que l'isomère *trans* est D_{2h}. Les deux espèces présentent des bandes dans la région de l'élongation de Pd—Cl entre **200** et **400 cm^{-1}**. Nous savons immédiatement grâce à la règle d'exclusion que les deux modes de l'isomère *trans* ne peuvent pas être actifs à la fois en IR et en Raman. Mais pour savoir quels sont les modes actifs en Raman et quels sont les modes actifs en IR, nous devons prendre en considération les caractères des modes eux-mêmes.

La figure 4.26, où le groupe NH_3 est traité comme un simple point massique, montre les élongations symétrique et antisymétrique d'un groupement Pd—Cl. Pour juger de l'activité de ces modes, nous devons les classer selon leur type de symétrie dans leurs groupes ponctuels respectifs. Cette approche ressemble à l'analyse de la symétrie des orbitales moléculaires en termes de SALC.[7]

Le groupe C_{2v} est constitué des opérations E, C_2, σ_v et σ'_v. Considérons l'élongation symétrique de l'isomère *cis* notée A_1 dans la figure 4.26. Il faut remarquer que chaque opération du groupe laisse apparemment inchangés les vecteurs de déplacement représentant la vibration. Par exemple, la rotation d'ordre deux échange deux vecteurs de déplacement équivalents. Il en résulte que le caractère de chaque opération est **+1** :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ	1	1	1	1

La comparaison avec le tableau de caractères C_{2v} montre que le type de symétrie de ce mode est A_1. Considérons ensuite le mode antisymétrique. L'identité E laisse inchangés les vecteurs de déplacement ; il en est de même pour σ'_v, qui se trouve dans le plan contenant les deux atomes Cl. Mais C_2 et σ_v échangent tous deux les deux vecteurs de déplacement opposés et transforment donc le déplacement en **–1** fois lui-même :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
χ	1	–1	–1	1

[6] Les analogues contenant Pt de ces espèces (et la distinction entre les deux) sont d'une grande importance sociale et pratique parce que l'isomère Pt *cis* est utilisé en chimiothérapie contre certains types de cancer alors que l'isomère Pt *trans* est inactif du point de vue thérapeutique.

[7] Un exposé très utile sur les analogies entre les orbitales moléculaires de symétrie adaptée et les modes normaux a été publié par J.G. Verkade, *J. Chem. Educ.* **64**, 411 (1987).

Éléments sous droits d'auteur



$\mathbf{B_2}$ sont donc toutes deux actives en IR. Dans D_{2h}, x, y et z sont respectivement $\mathbf{B_{3u}}$, $\mathbf{B_{2u}}$ et $\mathbf{B_{1u}}$, donc seule la vibration $\mathbf{B_{2u}}$ de l'isomère *trans* peut être active en IR.

Pour savoir si un mode de vibration est actif en Raman, nous utilisons une règle similaire :

- Un mode de vibration est actif en Raman s'il a la même symétrie qu'une composante de la polarisabilité moléculaire.

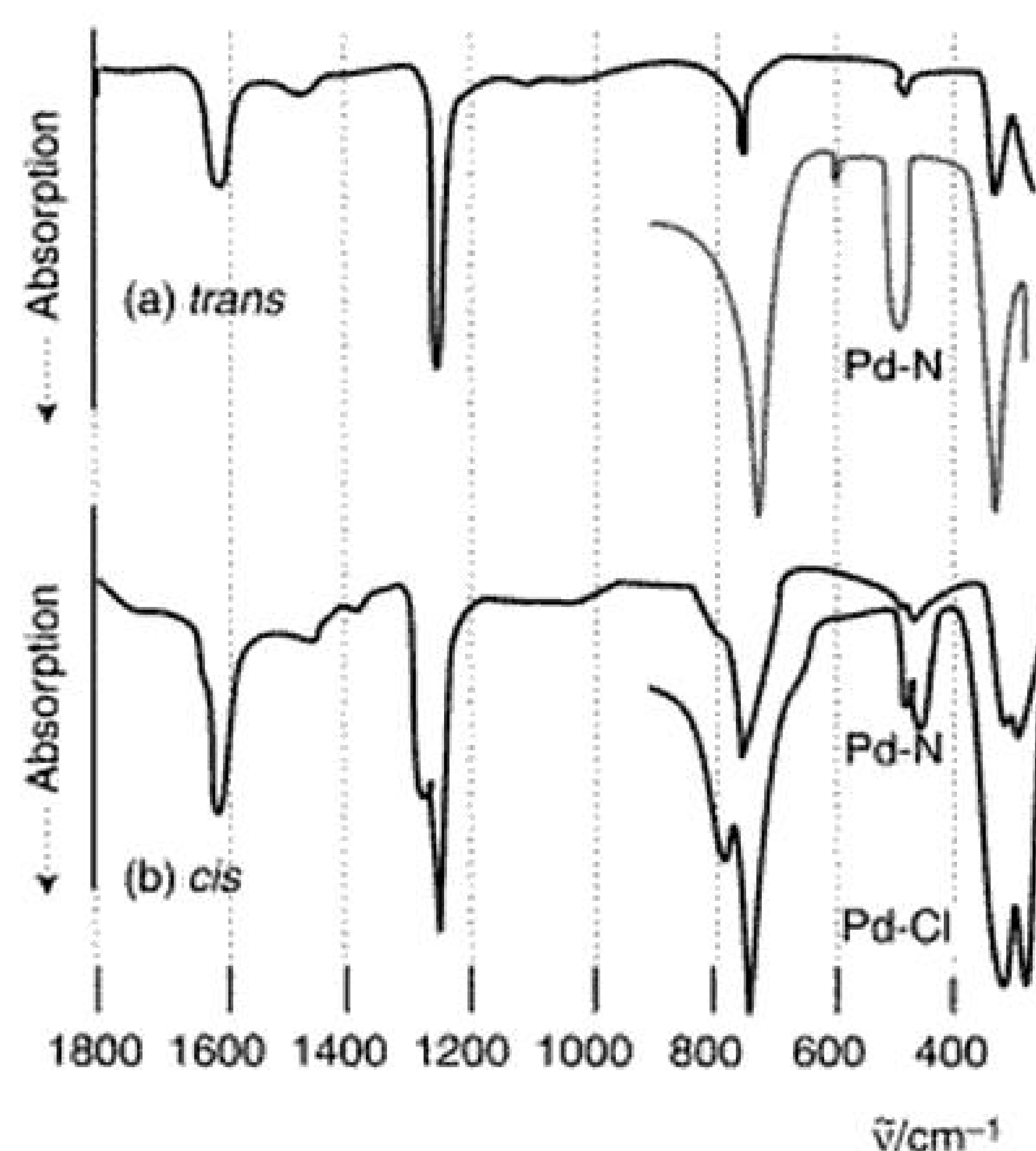
Pour utiliser cette règle, nous devons savoir que les composantes de la polarisabilité possèdent les mêmes symétries que les fonctions x^2, y^2, z^2, xy, yz et zx. On trouve également les types de symétrie de ces produits en se reportant à la droite du tableau de caractères de chaque groupe. Il en résulte que, dans le groupe C_{2v}, les modes de symétrie $\mathbf{A_1}$, $\mathbf{A_2}$, $\mathbf{B_1}$ et $\mathbf{B_2}$ sont actifs en Raman. D'autre part, dans D_{2h}, seuls $\mathbf{A_g}$, $\mathbf{B_{1g}}$, $\mathbf{B_{2g}}$ et $\mathbf{B_{3g}}$ sont actifs en Raman. La différence expérimentale entre l'isomère *cis* et l'isomère *trans* apparaît maintenant. Dans la région d'élongation de Pd—Cl, l'isomère *cis* (C_{2v}) aura deux bandes dans le spectre IR comme dans le spectre Raman. À l'inverse, l'isomère *trans* (D_{2h}) aura une seule bande dans chaque spectre, à des fréquences différentes. Les spectres IR des deux isomères sont représentés sur la figure 4.27.

Un mode vibrationnel est actif en IR s'il a la même symétrie qu'une composante du vecteur moment dipolaire électrique ; un mode de vibration est actif en Raman s'il a la même symétrie qu'une composante de la polarisabilité moléculaire.

(c) Attribution de la symétrie moléculaire à partir des spectres de vibration

L'identification de la symétrie des molécules, et donc de leur forme, est une application importante des spectres de vibration. Un exemple particulièrement important apparaît pour les métaux carbonyles, dans lesquels des molécules CO sont liées à un atome métallique. Les spectres de vibration sont particulièrement utiles parce que l'élongation de CO provoque de fortes absorptions entre **1850** et **2200 cm^{-1}**.

Le premier métal carbonyle qui a été caractérisé est la molécule tétraédrique (T_d) $Ni(CO)_4$. Les modes de vibration de la molécule qui proviennent des mouvements d'élongation des groupements CO sont quatre combinaisons des quatre vecteurs de déplacement de CO. La détermination des quatre combinaisons linéaires appropriées



4.27 Les spectres IR du *cis* et du *trans*-$[PdCl_2(NH_3)_2]$. (R. Layton, D.W. Sink et J.R. Durig, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1965 (1966).

Éléments sous droits d'auteur

ressemble à la détermination des SALC d'orbitales atomiques pour la construction des orbitales moléculaires. La consultation de l'appendice 4 montre que quatre orbitales atomiques *s* donnent une SALC $\mathbf{A_1}$ et trois SALC $\mathbf{T_2}$. Les combinaisons linéaires analogues des déplacements de CO sont représentées sur la figure 4.28.

À ce stade, nous consultons le tableau de caractères de T_d. Nous voyons que la combinaison notée $\mathbf{A_1}$ se transforme comme $x^2+y^2+z^2$, ce qui indique qu'elle sera active en Raman mais inactive en IR. À l'inverse, *x*, *y* et *z* ainsi que les produits *xy*, *yz* et *zx* se transforment comme $\mathbf{T_2}$, donc les modes $\mathbf{T_2}$ sont actifs en Raman et en IR. Par conséquent, on peut reconnaître un métal carbonyle tétraédrique au fait qu'il a une bande IR et deux bandes Raman dans la région d'élongation de CO.[8]

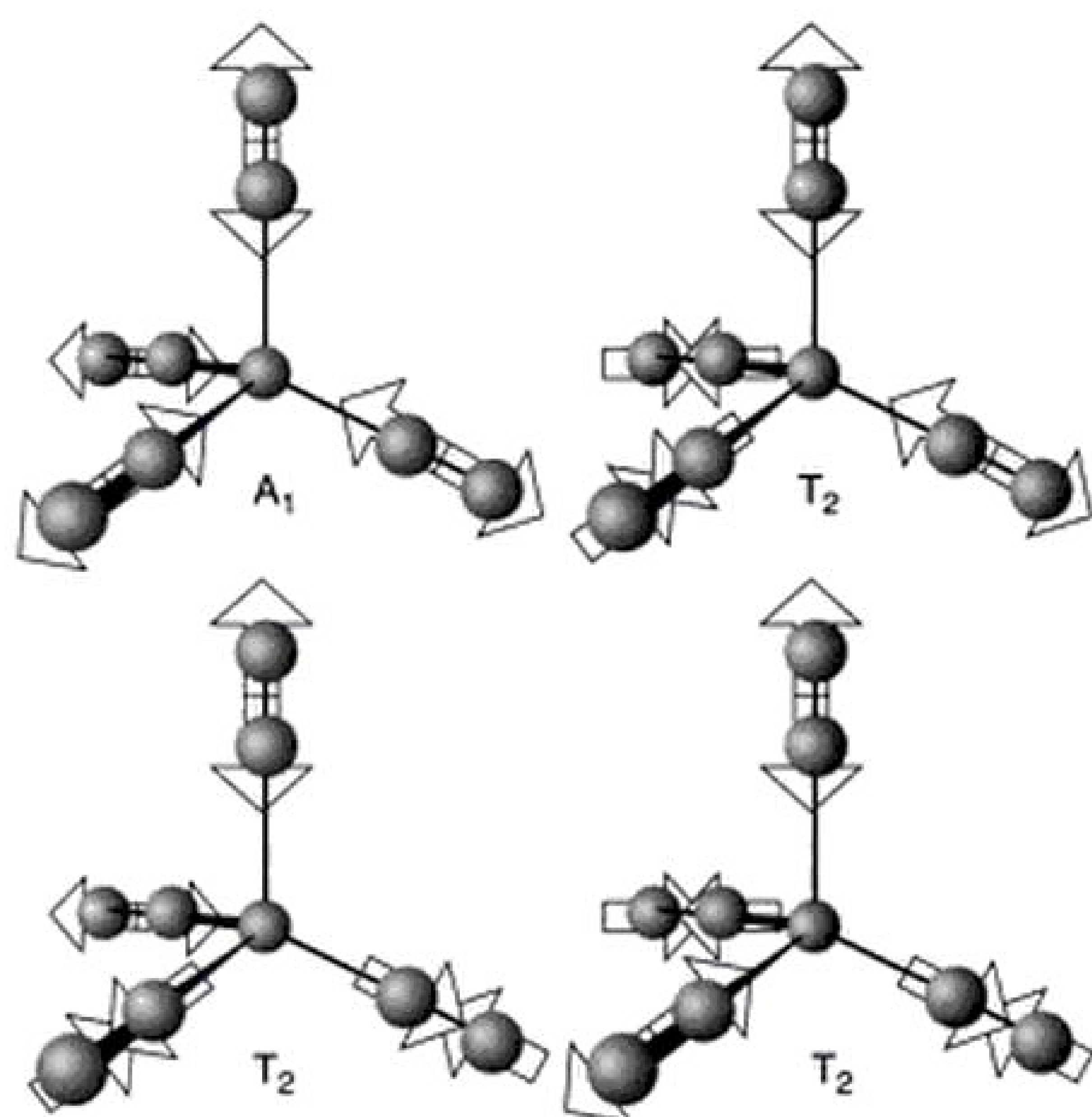
La forme des molécules simples et des complexes peut être déduite des bandes IR et Raman des spectres.

Exemple 4.10 Prédiction des bandes IR d'une molécule octaédrique

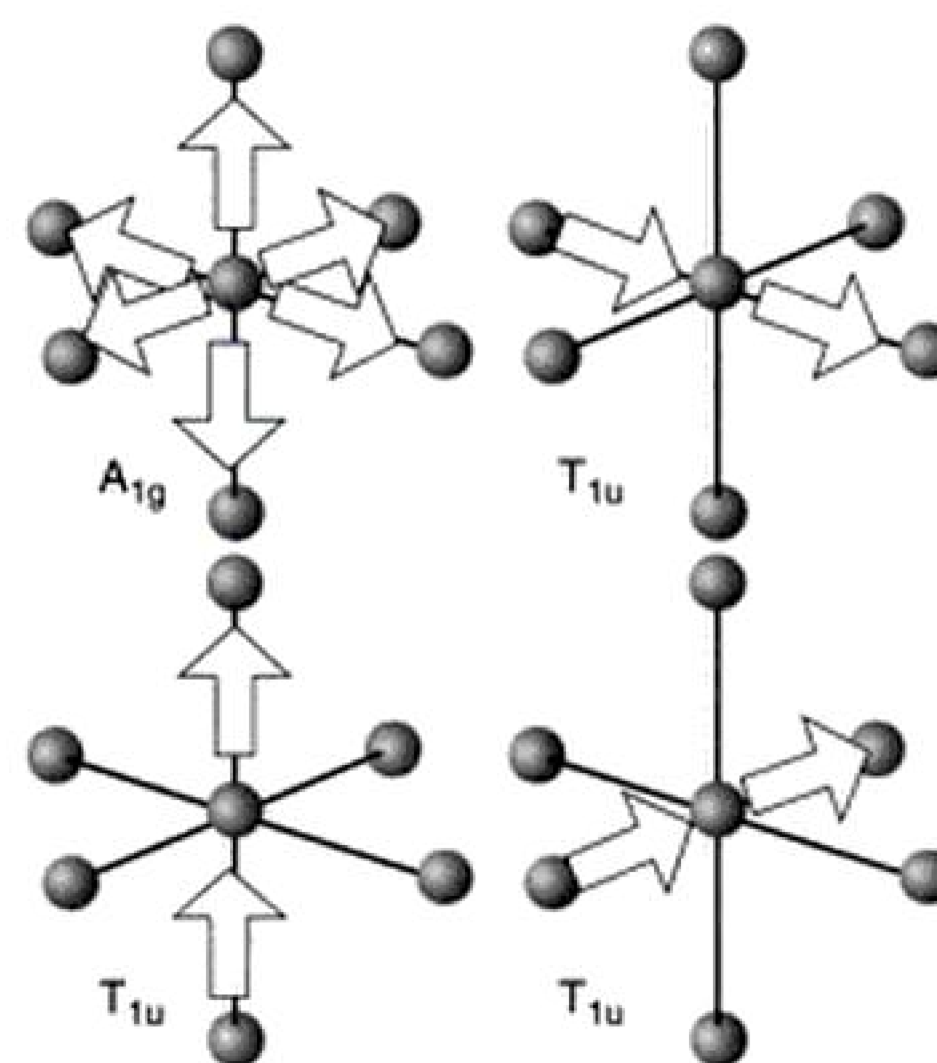
Considérez une molécule AB_6 comme SF_6. Schématisez la forme des combinaisons linéaires des élongations A–B de symétrie $\mathbf{A_1}$ et $\mathbf{T_{1u}}$ dans le groupe O_h.

Réponse Identifiez les SALC qu'on peut construire à partir d'orbitales *s* dans une disposition octaédrique (appendice 4). Ces orbitales sont les analogues des déplacements d'élongation des liaisons A–B, et les signes représentent leurs phases relatives. Les combinaisons linéaires résultantes des élongations sont illustrées par la figure 4.29.

Autotest 4.10 La bande d'absorption IR unique de SF_6 provient-elle du mode $\mathbf{A_1}$ ou du mode T_{1u} ?



4.28 Les modes de $Ni(CO)_4$ qui correspondent à l'élongation des liaisons CO. Le mode A_1 est non-dégénéré ; les modes T_2 sont triplement dégénérés. (Comparez les phases relatives des déplacements et les phases relatives des SALC de même symétrie dans l'appendice 4).



4.29 Les modes A_1 et T_{1u} d'élongation A–B d'une molécule octaédrique AB_6. Le mouvement de l'atome A, qui conserve le centre de gravité de la molécule, n'est pas représenté (il est stationnaire dans le mode A_1).

[8] Le nombre de bandes IR prévues pour les diverses symétries des métaux carbonyle est donné dans le tableau 16.5.

Éléments sous droits d'auteur

Pour en savoir plus

R.J. Gillespie, *Molecular geometry.* Van Nostrand-Reinhold, New-York (1972). L'ouvrage décrit la théorie VSEPR de façon assez détaillée.

R.J. Gillespie et I. Hargittai, *The VSEPR model of molecular geometry.* Allyn & Bacon, Needham Heights (1991). Un texte de présentation, qui comprend une explication de la base de mécanique quantique du modèle.

J.K. Burdett, *Molecular shapes : theoretical models of inorganic stereochemistry.* Wiley, New-York (1980).

Techniques structurales

E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin et S. Cradock, *Structural methods in inorganic chemistry.* Blackwell Scientific, Oxford (1991). Un ouvrage général qui couvre les principes des techniques spectroscopiques comme la RMN et la spectroscopie vibrationnelle aussi bien que la diffraction des rayons X.

K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (en deux volumes). Wiley, New-York (1997). Un texte plus spécialisé qui présente la spectroscopie vibrationnelle et qui contient une collection de données très utiles et leur interprétation.

R.S. Drago, *Physical methods for chemists.* Saunders, Philadelphia (1992). Une bonne référence générale.

Groupes ponctuels

Voici quatre exposés raisonnablement simples sur l'utilisation en chimie des groupes ponctuels et des tableaux de caractères :

S.F.A. Kettle, *Symmetry and structure.* Wiley, New-York (1995).

B.E. Douglas et C.A. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and spectra.* Academic Press, New-York (1985).

D.C Harris et M.D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy.* Oxford University (1978).

F.A. Cotton, *Chemical applications of group theory.* Wiley, New-York (1990).

Exercices

4.1 Dessinez des schémas pour identifier les éléments de symétrie suivants : (a) un axe C_2 et un plan σ_v dans la molécule NH_3 ; (b) un axe C_4 et un plan σ_h dans l'ion carré plan $[PtCl_4]^{2-}$.

4.2 Parmi ces molécules et ces ions, lesquels possèdent (1) un centre de symétrie, (2) un axe S_4 : (a) CO_2, (b) C_2H_2, (c) BF_3, (d) SO_4^{2-}.

4.3 Déterminez les éléments de symétrie et attribuez le groupe ponctuel de (a) NH_2Cl, (b) CO_3^{2-}, (c) SiF_4, (d) HCN, (e) SiFClBrI, (f) BF_4^-.

4.4 Déterminez les éléments de symétrie (a) d'une orbitale ***s***, (b) d'une orbitale ***p***, (c) d'une orbitale d_{xy}, (d) d'une orbitale d_{z^2}.

4.5 (a) Énoncez les éléments de symétrie qui impliquent qu'une molécule est apolaire. (b) Utilisez des critères de symétrie pour déterminer si les espèces de l'exercice 4.3 sont ou non polaires.

4.6 (a) Énoncez les critères de symétrie de la chiralité. (b) Déterminez si l'une des espèces de l'exercice 4.3 peut être optiquement active.

4.7 (a) Déterminez le groupe de symétrie de l'ion SO_3^{2-}. (b) Quelle est la dégénérescence maximum d'une orbitale moléculaire de cet ion ? (c) Si les orbitales du soufre sont **2*s*** et **2*p***, lesquelles peuvent contribuer aux orbitales moléculaires ayant cette dégénérescence maximum ?

4.8 (a) Déterminez le groupe ponctuel de la molécule PF_5. (Utilisez VSEPR si nécessaire pour déterminer la géométrie). (b) Quelle est la dégénérescence maximum de ses orbitales moléculaires ? (c) Quelles sont les orbitales **3*p*** du phosphore qui contribuent aux orbitales moléculaires ayant cette dégénérescence ?

4.9 Dans un complexe métallique $[\mathbf{MH_4L_2}]$ (où **L** est un ligand), quatre atomes H forment un carré plan autour de l'atome central. (a) Dessinez les combinaisons linéaires de symétrie adaptée des orbitales H1s (il peut être utile de se référer à l'appendice 4). (b) Déterminez le groupe ponctuel du complexe et attribuez la notation de symétrie convenable à chacune de ces orbitales de symétrie adaptée. (c) Quelles sont les orbitales ***d*** du métal qui ont la symétrie appropriée pour former des orbitales moléculaires avec ces combinaisons linéaires des H ?

4.10 (a) Combien la molécule SO_3 possède-t-elle de modes de vibration dans le plan des noyaux ? (b) Combien a-t-elle de modes de vibration perpendiculaires au plan de la molécule ?

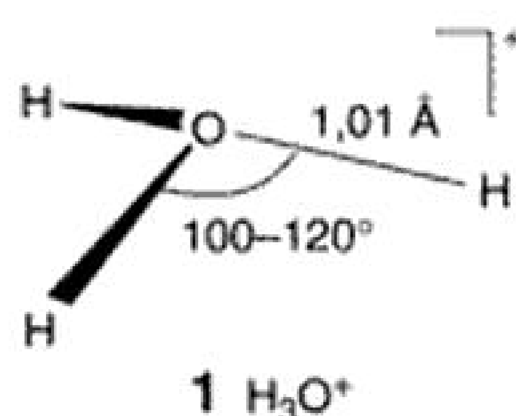
4.11 Quelles sont les symétries des vibrations de (a) SF_6 et (b) BF_3 qui sont actives à la fois en IR et en Raman ?

4.12 Quelles sont les symétries des modes de vibration d'une molécule C_{6v} qui sont inactives à la fois en IR et en Raman.

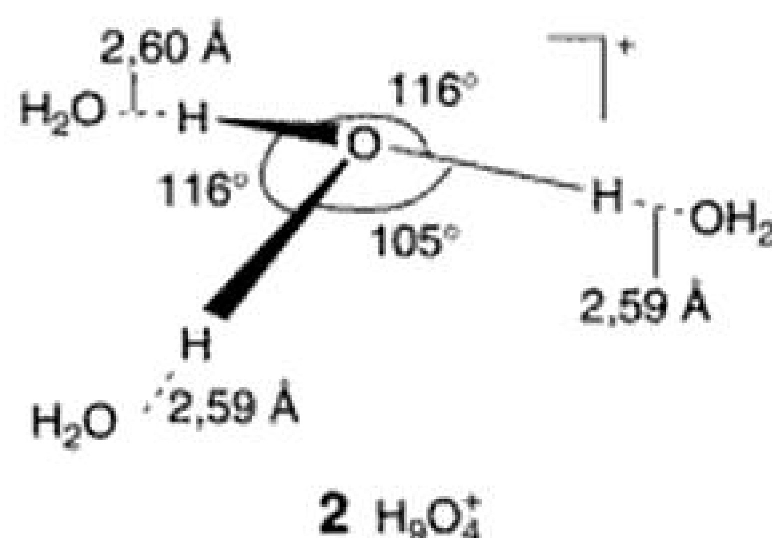
Éléments sous droits d'auteur







1 H_3O^+



2 $H_9O_4^+$

Un exemple de base de Brønsted est l'ammoniac NH_3, qui peut accepter un proton d'un donneur de protons :



$$H_2O(l) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

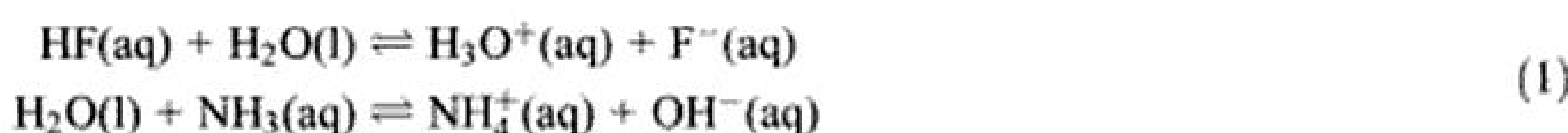
Comme le montrent ces deux exemples, l'eau est un exemple de substance **amphiprotique**, une substance qui peut se comporter aussi bien comme un acide de Brønsted que comme une base de Brønsted.

Lorsqu'un acide donne un proton à une molécule d'eau, cette dernière se transforme en **ion hydronium** H_3O^+. Les dimensions de l'ion hydronium (**1**) ont été déterminées par la structure cristalline de $H_3O^+ClO_4^-$. Toutefois, la structure H_3O^+ est presque certainement une description trop simpliste de l'ion dans l'eau, parce qu'il participe fortement à des liaisons hydrogène. Si on désire une formule simple, l'ion hydronium dans l'eau est probablement mieux représenté par $H_9O_4^+$(**2**). Les études en phase gazeuse par spectrométrie de masse de clusters d'eau suggèrent qu'une cage de **20** molécules H_2O peuvent se condenser autour d'un ion H_3O^+ sous forme d'un dodécaèdre pentagonal régulier, formant l'espèce $H^+(H_2O)_{21}$.[1] Comme l'indiquent ces structures, la description la plus appropriée du proton dans l'eau varie selon l'environnement et l'expérience considérés.

Un acide de Brønsted est un donneur de proton et une base de Brønsted est un accepteur de proton. Une représentation simple de l'ion hydrogène dans l'eau est l'ion polyatomique hydronium H_3O^+.

5.1 Équilibres de transfert de protons dans l'eau

Le transfert de proton entre les acides et les bases est rapide dans les deux sens, si bien que les équilibres dynamiques



$$\begin{aligned} HF(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \\ H_2O(l) + NH_3(aq) &\rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \end{aligned} \qquad (1)$$

donnent une description plus complète du comportement de l'acide HF et de la base NH_3 dans l'eau que la réaction directe seule. La caractéristique principale de la chimie des réactions acide-base de Brønsted en solution aqueuse est l'établissement rapide de l'équilibre de transfert du proton, et nous nous concentrons sur cet aspect.

(a) Acides et bases conjugués

L'aspect symétrique des deux réactions, directe et inverse, de l'équation 1, qui sont toutes deux des transferts d'un proton d'un acide à une base, peut être décrit par l'expression générale de l'**équilibre de Brønsted :**



$$\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Acide}_2 + \text{Base}_1 \qquad (2)$$

L'espèce Base_1 est appelée **base conjuguée** de l'Acide_1, et l'Acide_2 est l'**acide conjugué** de la Base_2. La base conjuguée d'un acide est l'espèce qui reste après la perte d'un proton. L'acide conjugué d'une base est l'espèce formée par le gain d'un proton. Ainsi, F^- est la base conjuguée de HF et H_3O^+ est l'acide conjugué de H_2O. Il n'y a pas de différence *fondamentale* entre un acide et un acide conjugué, ni entre une base et une base conjuguée : un acide conjugué n'est qu'un autre acide, et une base conjuguée n'est qu'une autre base.

Lorsqu'une espèce donne un proton, elle devient la base conjuguée ; lorsqu'une espèce capte un proton, elle devient l'acide conjugué. Les acides et les bases conjugués sont en équilibre en solution.

Exemple 5.1 Identification des acides et des bases

Identifiez l'acide de Brønsted et sa base conjuguée dans les réactions ci-dessous :



(a) $HSO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + SO_4^{2-}(aq)$



(b) $PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$

---

[1] A.W. Castleman, S. Wei et Z. Shi, *J. Chem. Phys.* **94**, 3268 (1991).

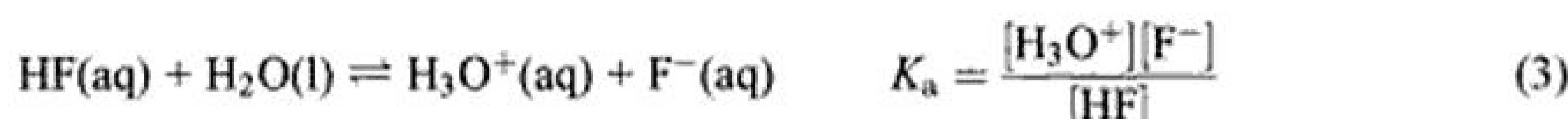
Éléments sous droits d'auteur

Réponse (a) L'ion hydrogénosulfate HSO_4^- tranfère un proton à l'ion hydroxyde : il est donc l'acide et l'ion SO_4^{2-} est sa base conjuguée. (b) La molécule H_2O transfère un proton à l'ion phosphate qui se comporte comme une base ; par conséquent H_2O est l'acide et l'ion OH^- est sa base conjuguée.

Autotest 5.1 Identifiez l'acide, la base, l'acide conjugué et la base conjuguée dans les réactions (a) $HNO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$,
(b) $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$,
(c) $NH_3(aq) + H_2S(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + HS^-(aq)$.

(b) La force des acides de Brønsted

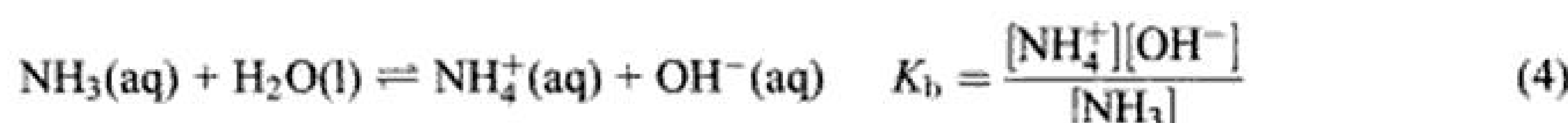
La force d'un acide de Brønsted comme HF en solution aqueuse s'exprime par sa **constante d'acidité** (ou constante d'ionisation de l'acide) $\boldsymbol{K_a}$:



$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} \qquad (3)$$

Dans cette définition, [X] est la valeur numérique de la concentration molaire de l'espèce X (ainsi, si la concentration molaire de HF est **0,001 mol.L^{-1}**, [HF] = 0,001)[2] Une valeur de $\boldsymbol{K_a \ll 1}$ signifie que la rétention du proton par l'acide est favorisée. La valeur expérimentale de $\boldsymbol{K_a}$ pour le fluorure d'hydrogène dans l'eau est **$3{,}5 \times 10^{-4}$**, ce qui indique que dans les conditions normales, seule une très faible fraction des molécules HF est déprotonée dans l'eau. La fraction réelle déprotonée peut être calculée en fonction de la concentration de l'acide à partir de la valeur numérique de $\boldsymbol{K_a}$ comme le décrit tout manuel d'introduction à la chimie.[3]

L'équilibre de transfert de proton caractéristique d'une base comme NH_3 dans l'eau peut aussi s'exprimer en fonction d'une constante d'équilibre, la **constante de basicité $\boldsymbol{K_b}$** :



$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (4)$$

Si $K_b \ll 1$, la base est un faible accepteur de proton et son acide conjugué n'est présent qu'en faible quantité dans la solution. La valeur expérimentale de K_b pour l'ammoniac dans l'eau est $1{,}8 \times 10^{-5}$, ce qui indique que dans les conditions normales, seule une très faible fraction des molécules NH_3 est protonée dans l'eau. Comme pour le calcul de l'acide, la fraction réelle de base protonée peut être calculée à partir de la valeur numérique de K_b.

Comme l'eau est amphiprotique, l'équilibre de transfert du proton existe même si on n'ajoute pas d'acide ou de base. Le transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre est appelé **autoprotolyse** (ou auto-ionisation). L'importance de l'autoprotolyse et la composition de la solution à l'équilibre est décrite par la **constante d'autoprotolyse** de l'eau, $\boldsymbol{K_e}$:



$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad (5)$$

La valeur expérimentale de $\boldsymbol{K_e}$ est **$1{,}00 \times 10^{-14}$** à **25°C**, ce qui indique que seule une minuscule fraction de molécules d'eau est présente sous forme d'ions dans l'eau pure.

Un rôle important de la constante d'autoprotolyse d'un solvant est qu'elle nous permet d'exprimer la force d'une base en fonction de la force de son acide conjugué. Ainsi, la valeur de $\boldsymbol{K_b}$ pour l'équilibre de l'équation 4 est reliée à la valeur de $\boldsymbol{K_a}$ pour l'équilibre



$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)$$

---

2 Pour les travaux précis, K_a s'exprime en fonction de l'activité de X, a(X), sa concentration thermodynamique effective.

3 Voir par exemple P.W. Atkins et L.L. Jones, *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*. DeBoeck Université, Bruxelles (1998).

Éléments sous droits d'auteur

par

$$K_a K_b = K_e \quad (6)$$

On peut vérifier cette relation en multipliant l'expression de la constante d'acidité de NH_4^+ par l'expression de la constante de basicité de NH_3. L'équation 6 montre que plus la valeur de K_b est grande, plus celle de K_a est petite. Par conséquent, *plus la base est forte, plus son acide conjugué est faible*. L'équation 6 montre aussi qu'on peut exprimer la force des bases en fonction de la constante d'acidité de leurs acides conjugués.

Comme les concentrations molaires et les constantes d'acidité s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur, il est commode de les noter par leurs logarithmes courants (logarithmes de base 10) en utilisant

$$pH = -\log[H_3O^+] \qquad pK = -\log K \quad (7)$$

où K peut être l'une quelconque des constantes que nous avons présentées. À 25°C, par exemple, pK_e **= 14,00**. D'après l'équation 6 et cette définition

$$pK_a + pK_b = pK_e \quad (8)$$

Il existe une expression similaire pour les forces des acides et des bases conjugués dans tout solvant, en remplaçant pK_e par la constante d'autoprotolyse appropriée pK_{sol} du solvant.

La force d'un acide de Brønsted est mesurée par sa constante d'acidité, et la force d'une base de Brønsted par sa constante de basicité. Plus la base est forte, plus son acide conjugué est faible.

(c) Acides et bases forts et faibles

Le tableau 5.1 donne une liste des constantes d'acidité de quelques acides courants et d'acides conjugués de quelques bases. Une substance est appelée **acide fort** si l'équilibre de transfert du proton est très favorable à la donation à l'eau. Ainsi, une substance de $pK_a < 0$ (ce qui correspond à $K_a > 1$ et habituellement à $K_a >> 1$) est un acide fort. On considère en général que ces acides sont totalement déprotonés en solution (mais il ne faut jamais

Tableau 5.1 Constantes d'acidité en solution aqueuse à 25°C.

Acide	HA	A^-	K_a	pK_a
Iodhydrique	HI	I^-	10^{11}	–11
Perchlorique	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	–10
Bromhydrique	HBr	Br^-	10^9	–9
Chlorhydrique	HCl	Cl^-	10^7	–7
Sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	–2
Ion hydronium	H_3O^+	H_2O	1	0,0
Chlorique	$HClO_3$	ClO_3^-	10^{-1}	1
Sulfureux	H_2SO_3	HSO_3^-	$1,5\times10^{-2}$	1,81
Ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2\times10^{-2}$	1,92
Phosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,5\times10^{-3}$	2,12
Fluorhydrique	HF	F^-	$3,5\times10^{-4}$	3,45
Ion pyridinium	$HC_5H_5N^+$	C_5H_5N	$5,6\times10^{-6}$	5,25
Carbonique	H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3\times10^{-7}$	6,37
Sulfure d'hydrogène	H_2S	HS^-	$9,1\times10^{-8}$	7,04
Borique*	$B(OH)_3$	$B(OH)_4^-$	$7,2\times10^{-10}$	9,14
Ion ammonium	NH_4^+	NH_3	$5,6\times10^{-10}$	9,25
Cyanhydrique	HCN	CN^-	$4,9\times10^{-10}$	9,31
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,8\times10^{-11}$	10,32
Ion hydrogénoarséniate	$HAsO_4^{2-}$	AsO_4^{3-}	$3,0\times10^{-12}$	11,53
Ion hydrogénosulfure	HS^-	S^{2-}	$1,1\times10^{-19}$	19
Ion hydrogénophosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2,2\times10^{-13}$	12,67
Ion dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6,2\times10^{-8}$	7,21

*L'équilibre de transfert du proton est $B(OH)_3(aq) + 2H_2O(l) = H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$

Éléments sous droits d'auteur

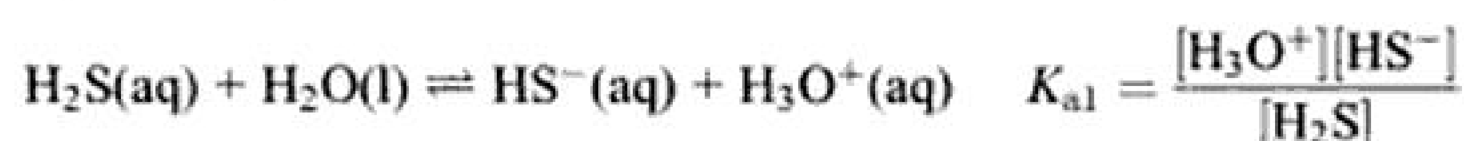
oublier que ce n'est qu'une approximation). Par exemple, on considère que l'acide chlorhydrique est une solution d'ions hydronium et d'ions chlorure, et d'une concentration négligeable de molécules HCl. Une substance de **pK_a > 0** (ce qui correspond à **K_a < 1**) est appelée **acide faible** ; pour ces espèces, l'équilibre de transfert du proton est favorable à l'acide non ionisé. Le fluorure d'hydrogène dans l'eau est un acide faible, et l'acide fluorhydrique est constitué d'ions hydronium, d'ions fluorure et d'une grande proportion de molécules HF.

Une **base forte** est une espèce qui est pratiquement entièrement protonée dans l'eau. On peut citer comme exemple l'ion O^{2-}, qui est immédiatement transformé en ion OH^- dans l'eau. Une **base faible** n'est que partiellement protonée dans l'eau. Un exemple est NH_3, qui est présent presque uniquement sous forme de molécules NH_3 dans l'eau, avec une faible proportion d'ions NH_4^+. La base conjuguée d'un acide fort est une base faible, parce que la capture d'un proton par une telle base est thermodynamiquement défavorable.

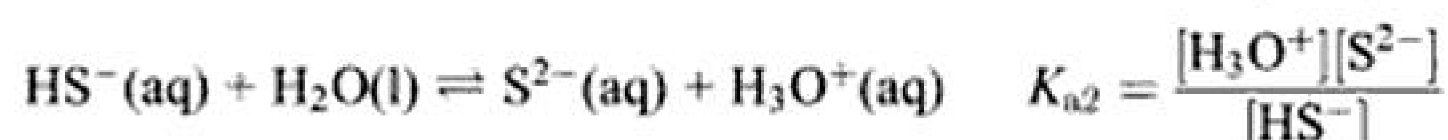
On dit que les acides et les bases sont forts ou faibles selon la valeur de leur constante d'acidité. Il existe une relation inverse entre les forces des acides et des bases conjugués.

(d) Acides polyprotiques

Un **acide polyprotique** est une substance qui peut céder plus d'un proton. Le sulfure d'hydrogène H_2S, par exemple, est un acide diprotique. Pour un acide diprotique, il y a deux pertes de proton successives et deux constantes d'acidité :



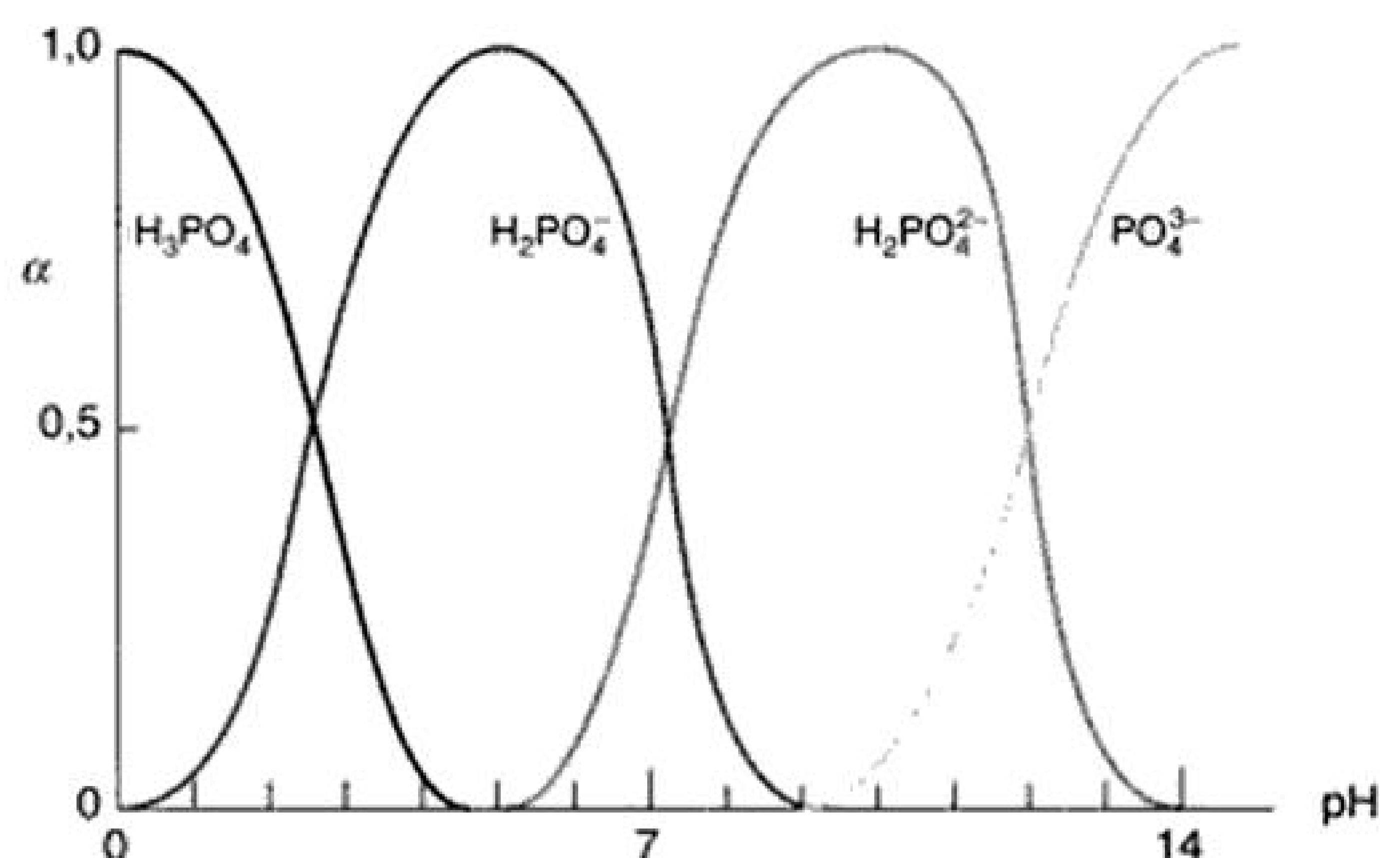
$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$



$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

D'après le tableau 5.1, **K_{a1} = 9,1 × 10^{-5} (pK_{a1} = 7,04)** et **$K_{a2} \approx 10^{-19}$ (pK_{a2} = 19)**. La deuxième constante d'acidité, **K_{a2}**, est presque toujours plus petite que **K_{a1}** (donc **pK_{a2}** est en général plus grand que **pK_{a1}**). La diminution de **K_a** est cohérente avec le modèle électrostatique de l'acide selon lequel, lors de la deuxième déprotonation, un proton doit se séparer d'un centre qui porte une charge négative de plus que lors de la première déprotonation. Comme il faut produire un travail électrostatique supplémentaire pour enlever le proton chargé positivement, la déprotonation est moins favorable.

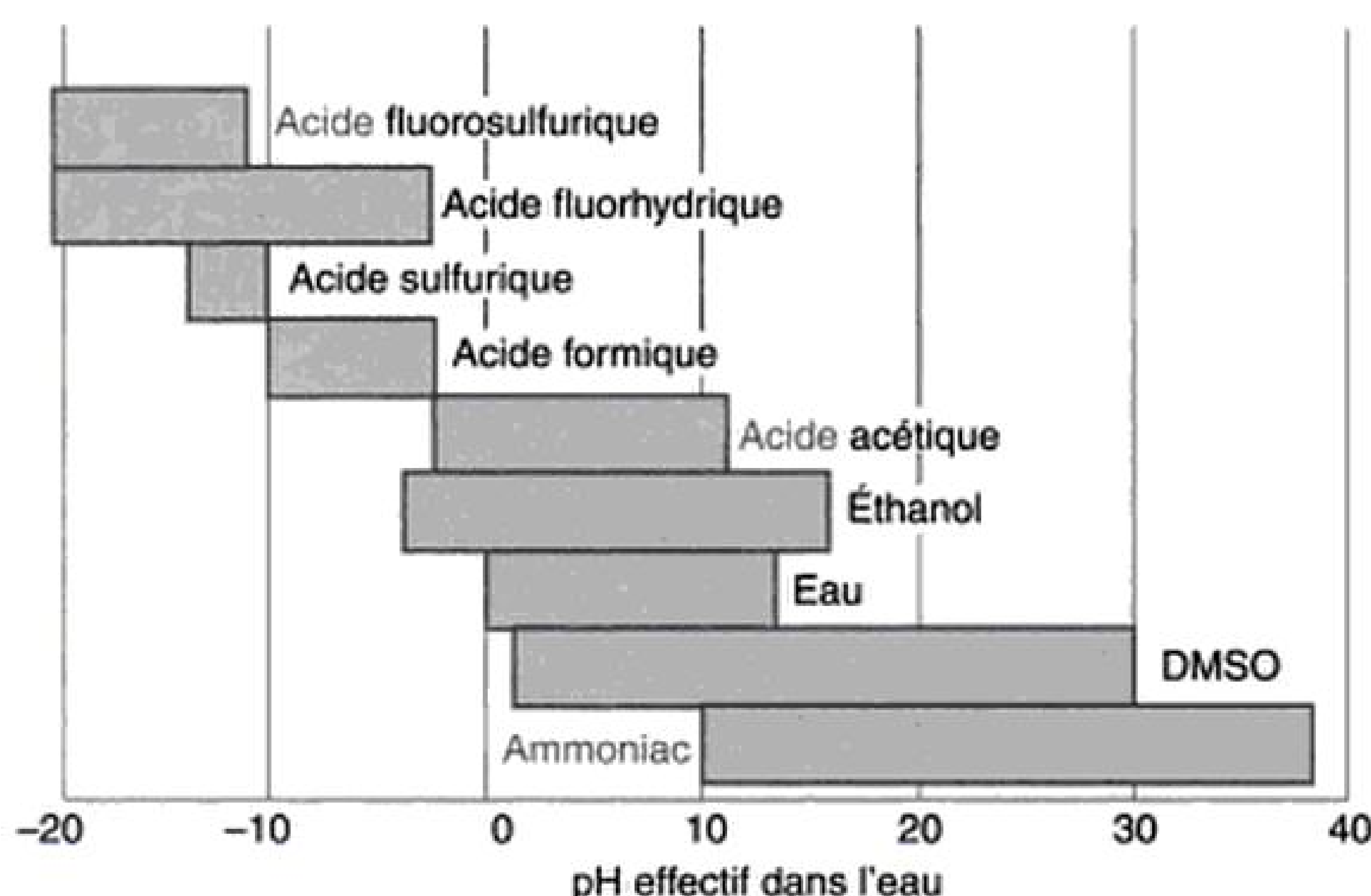
La représentation la plus claire de la concentration des espèces formées lors des équilibres successifs de transfert de proton est un **diagramme de distribution**. Dans ce diagramme, la fraction α(**X**) d'une espèce donnée **X** est portée sur un graphe en fonction du **pH**. Considérons, par exemple, l'acide triprotique H_3PO_4, qui cède successivepment trois protons pour donner $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}. Le diagramme de la figure 5.1 donne la fraction de ces espèces en fonction du pH ; pour la fraction de molécules H_3PO_4, par exemple,



5.1 Diagramme de répartition des diverses formes de l'acide phosphorique, un acide triprotique, en fonction du pH.

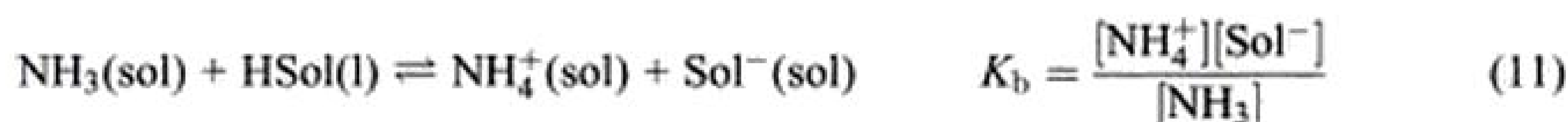
Éléments sous droits d'auteur





5.2 Fenêtres de différenciation acide-base de divers solvants. Dans chaque cas, la largeur de la fenêtre est proportionnelle à la constante d'autoprotolyse pK du solvant.

L'effet nivelant sur une base peut s'exprimer en fonction du **pK_b** de la base. Une base dissoute dans le solvant HSol est dite forte si **pK_b < 0**, **K_b** étant la constante de basicité de la base dans le solvant HSol :



$$NH_3(sol) + HSol(l) \rightleftharpoons NH_4^+(sol) + Sol^-(sol) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][Sol^-]}{[NH_3]} \qquad (11)$$

Cela signifie que toutes les base de **pK_b < 0** (ce qui correspond à **K_b > 1**) se comportent comme Sol^- dans le solvant HSol. Mais comme **pK_a + pK_b = pK_{sol}**, on peut exprimer ce critère de nivellement ainsi : toutes la bases de **pK_a > pK_{sol}** se comportent comme Sol^- dans le solvant HSol.

Il résulte de cette discussion sur les acides et les bases dans un solvant commun HSol que, puisque tout acide est nivelé si **pK_a < 0** dans HSol et que toute base est nivelée si **pK_a > pK_{sol}** dans le même solvant, le domaine des forces qui ne sont pas nivelées dans ce solvant s'étend de **pK_a = 0** à **pK_a = pK_{sol}**. Pour l'eau, **pK_e = 14**. Pour l'ammoniac liquide, l'équilibre d'autoprotolyse s'écrit



$$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+(am) + NH_2^-(am) \qquad pK_{am} = 33$$

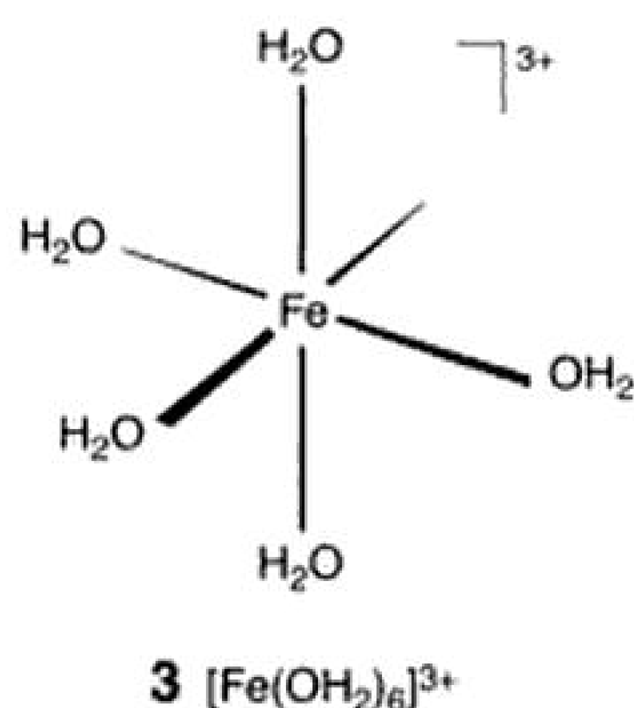
(« am » signifie : en solution dans l'ammoniac liquide). Ces chiffres montrent que les acides et les bases sont beaucoup moins différenciés dans l'eau que dans l'ammoniac. Les fenêtres de différenciation d'un certain nombre de solvants sont indiquées dans la figure 5.2. La fenêtre du diméthylsulfoxyde (DMSO, $(CH_3)_2SO$) est grande parce que **pK_{dmso} = 37**. Par conséquent, on peut utiliser le DMSO pour étudier une grande gamme d'acides (de H_2SO_4 à PH_3). L'eau a une fenêtre étroite en comparaison de certains autres solvants de cette figure. L'une des raisons vient de la permittivité relative (constante diélectrique) élevée de l'eau, qui favorise la formation des ions H_3O^+ et OH^-.

On peut utiliser un solvant ayant une grande constante d'autoprotolyse pour différencier les forces d'une gamme étendue d'acides et de bases.

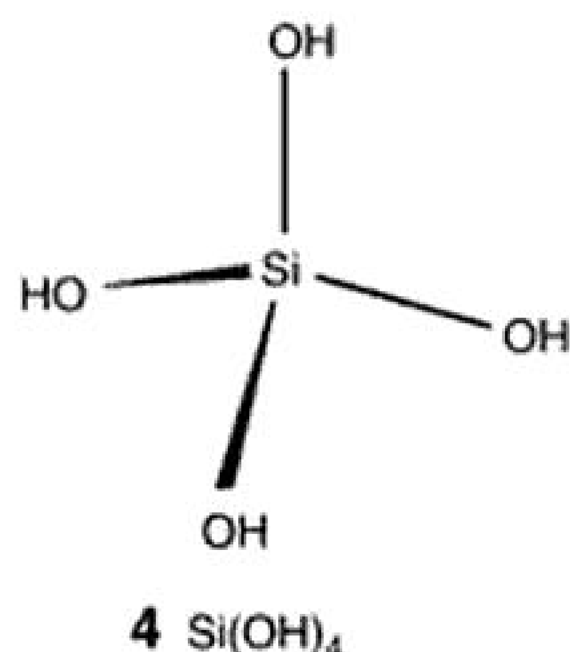
Variations périodiques de l'acidité de Brønsted

À partir de maintenant, nous nous concentrerons sur les acides et les bases de Brønsted dans l'eau. La catégorie la plus étendue d'acides dans l'eau est constituée d'espèces qui donnent le proton d'un groupement –OH fixé à l'atome central. Un proton échangeable de cette espèce est appelé **proton acide** pour le distinguer d'autres protons éventuellement présents dans la molécule, comme les protons méthyliques non acides de CH_3COOH.

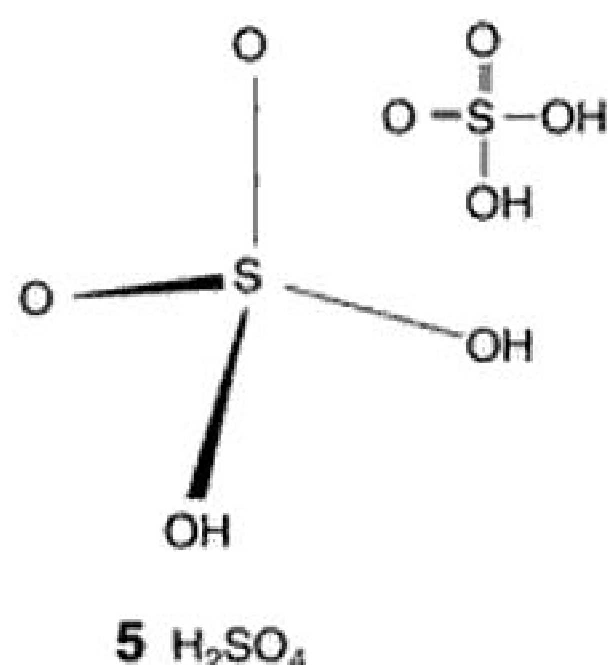
Éléments sous droits d'auteur



3 $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$



4 $Si(OH)_4$



5 H_2SO_4

Il existe trois catégories d'acides :

1 Les **acides aqua**, dans lesquels le proton acide vient d'une molécule d'eau coordinée à un ion métallique central.



$$\mathbf{E}(OH_2)(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons \mathbf{E}(OH)^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Par exemple :



$$[Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

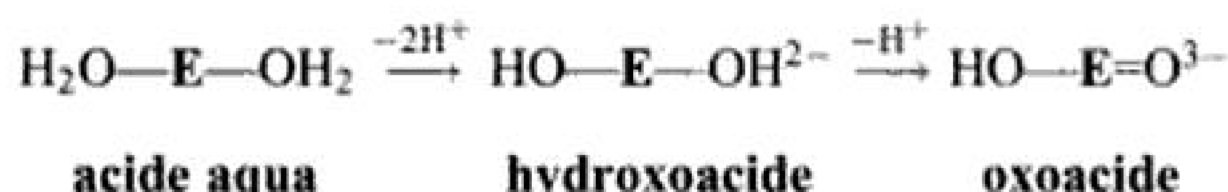
L'acide aqua est l'ion hexaaquaferrate(III) représenté en **(3)**.

2 Les **hydroxoacides**, dans lesquels le proton acide est celui d'un groupement hydroxyle sans groupement oxo(=O) voisin.

$Si(OH)_4$ **(4)**, qui est important dans la formation de minéraux, en est un exemple.

3 Les **oxoacides**, dans lesquels le proton acide est celui d'un groupement hydroxyle ayant un groupement oxo fixé au même atome.

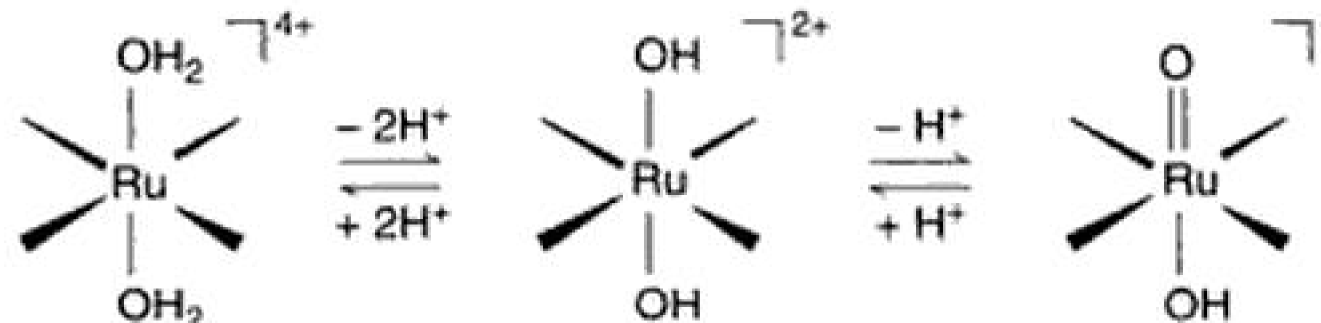
L'acide sulfurique H_2SO_4 ($O_2S(OH)_2$; **(5)**) est un exemple d'oxoacide. Ces trois catégories d'acides peuvent être vues comme trois étapes successives de la déprotonation d'un acide aqua :



$$H_2O{-}\mathbf{E}{-}OH_2 \xrightarrow{-2H^+} HO{-}\mathbf{E}{-}OH^{2-} \xrightarrow{-H^+} HO{-}\mathbf{E}{=}O^{3-}$$

acide aqua **hydroxoacide** **oxoacide**

Un exemple de ces trois étapes est fourni par un métal du bloc *d* à un degré d'oxydation intermédiaire comme Ru(IV) :



Les acides aqua sont caractéristiques d'atomes centraux à un faible degré d'oxydation, de métaux des blocs *s* et *d*, et de métaux de la gauche du bloc *p*. On trouve habituellement les oxoacides là où l'élément central est à un degré d'oxydation élevé. Un élément de la droite du bloc *p* à l'un de ses degrés d'oxydation intermédiaires peut aussi donner un oxoacide ($HClO_2$ par exemple).

Les acides aqua, les hydroxoacides et les oxoacides sont caractéristiques de régions déterminées du tableau périodique, comme on l'a précisé ci-dessus.

5.3 Variations périodiques de la force des acides aqua

Typiquement, la force des acides aqua augmente lorsque la charge positive de l'ion métallique central augmente et lorsque le rayon ionique diminue. On peut rationaliser cette variation dans une certaine mesure en utilisant un modèle ionique, dans lequel le cation métallique est représenté par une sphère portant z charges positives. Le $\mathbf{p}\boldsymbol{K}_\mathbf{a}$ en phase gazeuse est proportionnel au travail fourni pour éloigner un proton à l'infini à partir d'une distance égale à la somme du rayon ionique r_+ et du diamètre d d'une molécule d'eau.[4] Comme il est plus facile d'enlever des protons du voisinage des cations fortement chargés et de petit rayon, le modèle prévoit que l'acidité doit augmenter lorsque

[4] Cette relation vient de $pK_a \propto \Delta_r G°$ et de l'identification de ΔG avec le travail électrique ; donc $pK_a \propto w_{\text{électrique}}$.

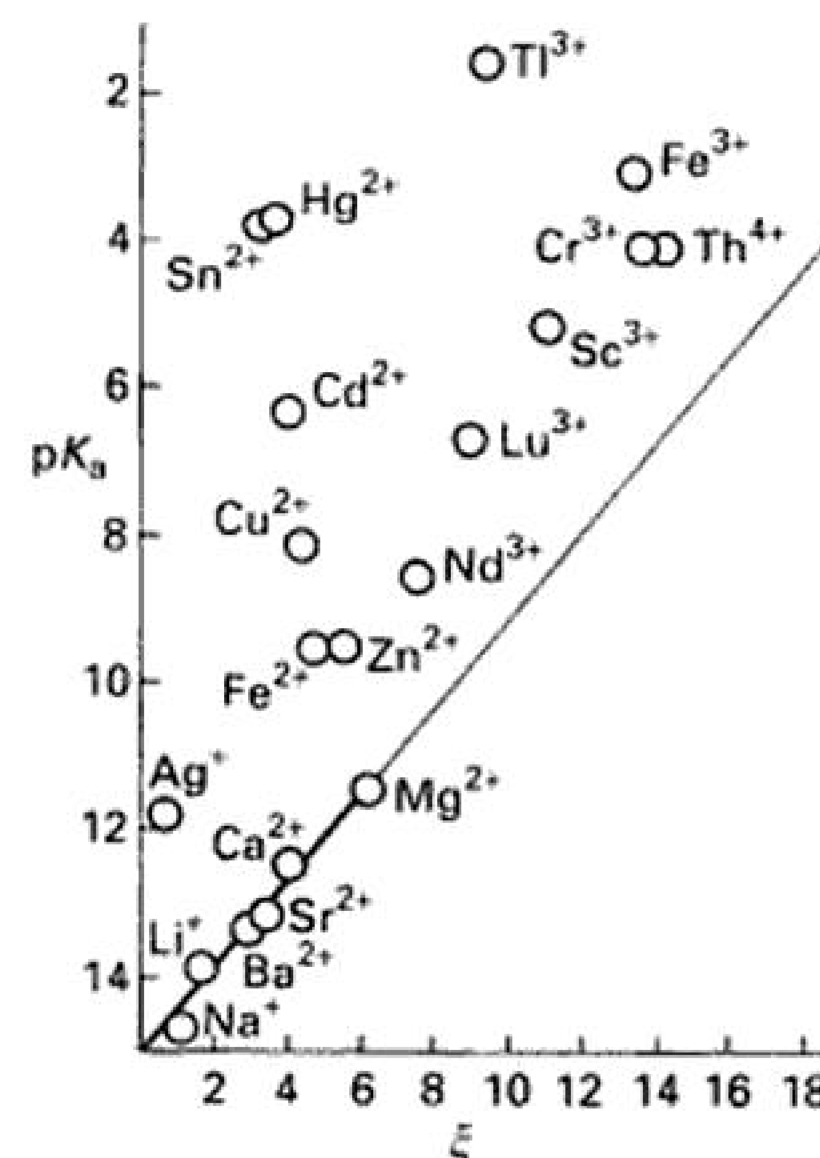
Éléments sous droits d'auteur

z augmente et que r_+ diminue, très grossièrement comme le paramètre $\zeta = z^2 / (r_+ + d)$. Les variations que ce modèle prévoit pour la phase gazeuse s'appliquent aussi en solution si l'influence de la solvatation est raisonnablement constante.

On peut juger de la validité du modèle ionique en regardant la figure 5.3. Les ions aqua des éléments qui forment des solides ioniques (principalement ceux du bloc s) ont des **pK_a** qui sont très bien décrits par le modèle ionique. Plusieurs ions du bloc d (comme Fe^{2+} et Cr^{3+}) sont raisonnablement proches de cette même droite, mais de nombreux ions (particulièrement ceux qui ont un **pK_a** faible, ce qui correspond à une acidité élevée) en dévient nettement. Cette déviation indique que ces ions métalliques repoussent le proton partant plus fortement que ne le prédit le modèle ionique. On peut rationaliser cette répulsion accrue en supposant que la charge positive du cation n'est pas entièrement localisée sur l'ion central, mais qu'elle est délocalisée sur les ligands et se trouve donc plus proche du proton partant. Cette délocalisation est équivalente à l'attribution d'une covalence à la liaison E—O. En fait, c'est pour les ions disposés à former des liaisons covalentes que la corrélation est la plus mauvaise.

Pour les derniers métaux du bloc d et du bloc p (comme Cu^{2+} et Sn^{2+} respectivement), la force des acides aqua est beaucoup plus grande que ne le prédit le modèle ionique. Pour ces espèces, les liaisons ont un caractère beaucoup plus covalent que ionique, et le modèle ionique est irréaliste. Le recouvrement entre les orbitales métalliques et les orbitales d'un ligand oxygéné augmente de gauche à droite le long d'une période. Il augmente aussi du haut en bas d'un groupe, et par conséquent, les ions aqua des métaux lourds du bloc d ont tendance à être des acides plus forts.

Typiquement, la force des acides aqua augmente lorsque la charge positive de l'ion métallique central augmente et lorsque le rayon ionique diminue. Les exceptions sont dues en général à l'influence du caractère covalent des liaisons.



5.3 Corrélation entre la constante d'acidité et le paramètre ζ des ions aqua. Remarquez que seuls les ions durs à faible charge suivent la corrélation ; tous les autres sont plus acides que ne le suggère la corrélation.

Exemple 5.2 Expliquer les variations de la force des acides aqua

Expliquez l'ordre des acidités $[Fe(OH_2)_6]^{2+} < [Fe(OH_2)_6]^{3+} < [Al(OH_2)_6]^{3+} \approx [Hg(OH_2)_n]^{2+}$.

Réponse L'acide le plus faible est le complexe de Fe^{2+} en raison de son rayon relativement grand et de sa faible charge. L'accroissement de la charge à +3 augmente la force de l'acide. L'acidité plus forte de Al^{3+} peut être expliquée par son rayon plus faible. Dans cette série, l'ion anormal est le complexe de Hg^{2+}. Ce fait montre l'échec du modèle ionique, car le caractère covalent des liaisons de ce complexe provoque un transfert important de la charge positive vers l'oxygène.

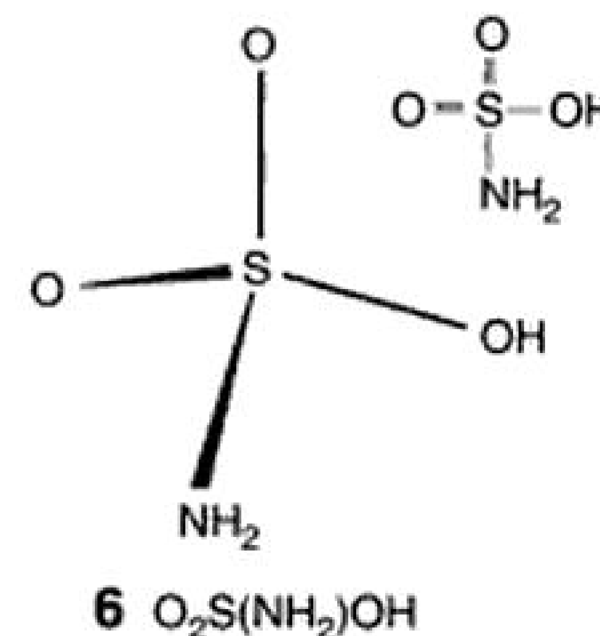
Autotest 5.2 Classez les ions suivants par ordre d'acidité croissante : $[Na(OH_2)_n]^+$, $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$, $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$.

5.4 Oxoacides simples

Les oxoacides les plus simples sont les **acides mononucléaires**, qui contiennent un seul atome de l'élément central. Ils comprennent H_2CO_3, HNO_3, H_3PO_4 et H_2SO_4. Ces oxoacides sont formés par les éléments électronégatifs de l'angle supérieur droit du tableau périodique et par d'autres éléments à des degrés d'oxydation élevés (tableau 5.2). Une caractéristique intéressante du tableau est l'existence des molécules planes $B(OH)_3$, H_2CO_3 et HNO_3 qui n'ont pas d'analogues dans les autres périodes. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'importance plus grande de la liaison π chez les éléments de la Période 2 contraint leurs atomes à se trouver dans le même plan.

(a) Oxoacides substitués

Un ou plusieurs groupements –OH d'un oxoacide peuvent être remplacés par d'autres groupements pour donner une série d'oxoacides substitués, par exemple l'acide fluorosulfurique $O_2SF(OH)$ et l'acide aminosulfurique $O_2S(NH_2)OH$ (**6**). Comme le fluor est très électronégatif, il attire les électrons de l'atome S central et donne à S une charge positive effective très élevée. Il en résulte que l'acide substitué est plus fort que $O_2S(OH)_2$. CF_3 est un autre substituant accepteur d'électrons que l'on trouve dans un



6 $O_2S(NH_2)OH$

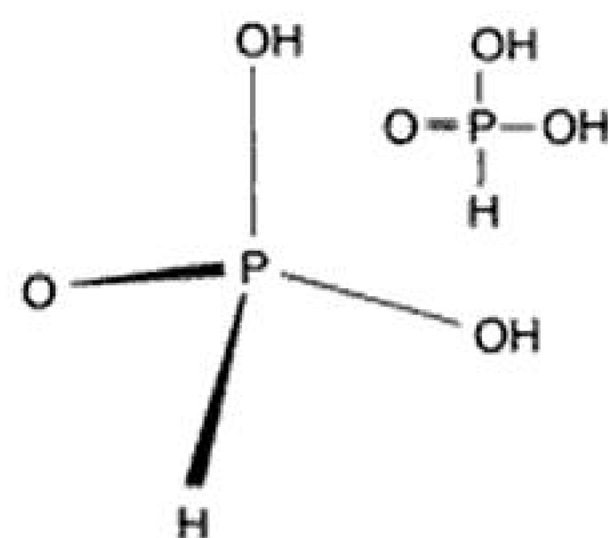
Éléments sous droits d'auteur

Tableau 5.2 Structure et pK_a des oxoacides*

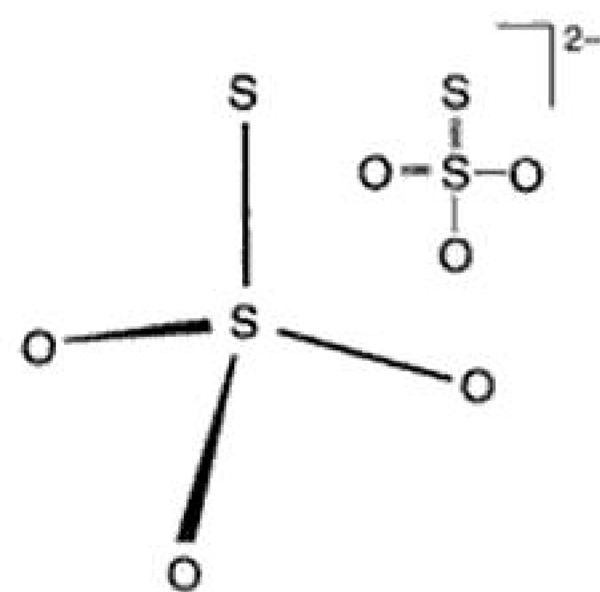
$p = 0$	$p = 1$		$p = 2$	$p = 3$
HO—Cl 7,2	$OC(OH)_2$ 3,6		$O_2N(OH)$ −1,4	
† $Si(OH)_4$ 10	$OP(OH)_3$ 2,1, 7,4, 12,7	$HOClO$ 2,0	$O_2S(OH)_2$ −2,0, 1,9	$O_3Cl(OH)$ −10
$Te(OH)_6$ 7,8, 11,2	$OI(OH)_5$ 1,6, 7,0	$OPH(OH)_2$ 1,8, 6,6	$O_2Cl(OH)$ −1,0	
$B(OH)_3$ 9,1†	$OAs(OH)_3$ 2,3, 6,9, 11,5	$OSe(OH)_2$ 2,6, 8,0		

*p est le nombre d'atomes O non protonés.

†Voir tableau 5.1.



7 H_3PO_3



8 $S_2O_3^{2-}$

acide très fort, l'acide trifluorométhanesulfonique CF_3SO_3H (c'est-à-dire $O_2S(CF_3)(OH)$). En revanche, le groupement NH_2, qui possède un doublet électronique libre, peut apporter de la densité électronique à S par une liaison π. Ce transfert de charge réduit la charge positive sur l'atome central et affaiblit l'acide.

Un piège pour le distrait vient du fait que tous les oxoacides ne suivent pas le schéma structural habituel d'un atome central entouré de groupements O et OH. Il peut arriver qu'un atome H soit fixé directement à l'atome central, comme dans l'acide phosphoreux H_3PO_3. En fait, l'acide phosphoreux n'est qu'un acide diprotique, car la substitution donne une liaison P—H (**7**) et par conséquent un proton non acide. Cette structure conrrespond aux spectres RMN et de vibration, et la formule structurale est $OPH(OH)_2$. Un autre exemple des changements structuraux qui peuvent se produire est la substitution d'un groupement oxo (différent d'un groupement hydroxyle). L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (**8**), où un atome S remplace un atome O de l'ion sulfate, en est un exemple important.

Les forces des oxoacides substitués peuvent être rationalisées en fonction du pouvoir attracteur d'électrons du substituant ; dans quelques cas, un atome H non acide est fixé directement à l'atome central de l'oxoacide.

(b) Règles de Pauling

Les forces observées des oxoacides mononucléaires peuvent être systématisées en utilisant deux règles empiriques imaginées par Linus Pauling :

Éléments sous droits d'auteur

1 Pour l'oxoacide $O_pE(OH)_q$, $\mathbf{p}K_a \approx \mathbf{8 - 5}p$.

2 Les valeurs successives des $\mathbf{p}K_a$ des acides polyprotiques (ceux pour lesquels $q > 1$) augmentent de 5 unités pour chacun des transferts de proton successifs.

Les hydroxoacides neutres, pour lesquels $p = 0$ ont des $\mathbf{p}K_a \approx 8$, les acides ayant un seul groupement oxo ont des $\mathbf{p}K_a \approx 3$ et les acides ayant deux groupements oxo ont des $\mathbf{p}K_a \approx -2$. Pour l'acide sulfurique $O_2(OH)_2$, $p = 2$ et $q = 2$, et $\mathbf{p}K_a \approx -2$ (donc un acide fort). De même, on prévoit que $\mathbf{p}K_{a2} \approx +3$, ce qui est raisonnablement proche de la valeur expérimentale de **1,9**.

On peut juger de la valeur de ces règles simples en examinant le tableau 5.2, où les acides sont groupés selon la valeur de p, le nombre de groupements oxo. Le fait que les estimations soient correctes à **±1** près est une agréable surprise. La variation des forces du haut en bas d'un groupe n'est pas très importante, et les effets complexes et parfois antagonistes des changements de structure font que ces règles fonctionnent à peu près correctement. La variation plus importante de gauche à droite du tableau périodique et l'influence du changement des degrés d'oxydation sont pris en compote par le nombre de groupements oxo caractéristique des acides moléculaires. Dans le Groupe 15/V, le degré d'oxydation **+5** exige un seul groupement (comme pour $OP(OH)_3$), alors que dans le Groupe 16/VI, le degré d'oxydation **+6** en demande deux (comme pour $O_2S(OH)_2$).

Les forces d'une série d'oxoacides contenant un atome central donné avec un nombre variable de groupements oxo et hydroxyle sont résumées par les règles de Pauling.

(c) Anomalies structurales

Les règles de Pauling peuvent servir à détecter des anomalies structurales. Pour l'acide carbonique $OC(OH)_2$, par exemple, on donne habituellement la valeur $\mathbf{p}K_{a1} = \mathbf{6{,}4}$, mais les règles prédisent $\mathbf{p}K_{a1} = \mathbf{3}$. L'acidité anormalement faible indiquée par cette valeur expérimentale vient du fait qu'on traite la concentration de CO_2 dissous comme s'il était entièrement sous la forme H_2CO_3. Mais dans l'équilibre



$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OC(OH)_2(aq)$$

il n'y a que **1 %** du CO_2 dissous qui soit sous la forme $OC(OH)_2$, si bien que la concentration réelle de l'acide est très inférieure à la concentration du CO_2 dissous. Si on prend en compte cette différence, le vrai $\mathbf{p}K_{a1}$ de H_2CO_3 est environ **3,6** comme le prédisent les règles de Pauling.

La valeur expérimentale $\mathbf{p}K_{a1} = \mathbf{1{,}8}$ indiquée pour l'acide sulfureux H_2SO_3 suggère une autre anomalie qui, cette fois, opère en sens inverse. En fait, les études spectroscopiques n'ont pas réussi à détecter la molécule $OS(OH)_2$ en solution, et la constante d'équilibre de



$$SO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

est inférieure à $\mathbf{10^{-9}}$. Les équilibres de SO_2 dissous sont complexes et une analyse simpliste est inopérante. Les ions détectés sont HSO_3^- et $S_2O_5^{2-}$, et on a pu montrer qu'il existe une liaison S—H dans les sels solides de l'ion hydrogénosulfite.[5]

Les valeurs des $\mathbf{p}K_a$ des solutions aqueuses de CO_2 et de SO_2 attirent l'attention sur le fait important que tous les oxydes des non-métaux ne réagissent pas complètement avec l'eau pour donner des acides. Le monoxyde de carbone en est un autre exemple : bien qu'il soit formellement l'anhydride de l'acide formique HCOOH, le monoxyde de carbone ne réagit pas avec l'eau à température ambiante pour donner l'acide. Il en est de même pour certains oxydes métalliques : OsO_4, par exemple, peut exister sous forme de molécules neutres dissoutes.

Dans certains cas, en particulier H_2CO_3 et H_2SO_3, une formule moléculaire simple représente mal la composition des solutions aqueuses d'oxydes de non-métaux.

Exemple 5.3 Utilisation des règles de Pauling

Identifiez les formules structurales qui sont cohérentes avec les valeurs des pK_a. H_3PO_4 : 2,12 ; H_3PO_3 : 1,80 ; H_3PO_2 : 2,0.

[5] Les études spectroscopiques en solution du problème du sulfite ont été conduites par R.E. Connick et ses collaborateurs. Voir *Inorg. Chem.* **21**, 103 (1982) et **25**, 2414 (1986).

Éléments sous droits d'auteur

Réponse Les trois valeurs se trouvent dans le domaine que la première règle de Pauling associe à un seul groupement oxo. Cette observation suggère les formules $(HO)_3P{=}O$, $(HO)_2HP{=}O$ et $(HO)H_2P{=}O$. La deuxième et la troisième formule dérivent de la première en remplaçant -OH par -H lié à P (comme dans la structure 7).

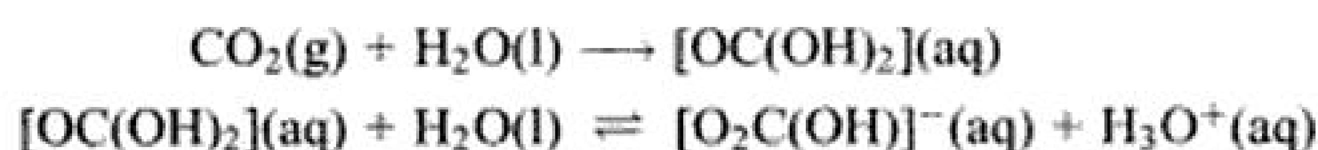
Autotest 5.3 Prédisez les valeurs des pK_a de (a) H_3PO_4, (b) $H_2PO_4^-$, (c) HPO_4^{2-}. Les valeurs expérimentales sont données dans le tableau 5.2.

5.5 Oxydes anhydres

Nous avons traité les oxoacides comme s'ils provenaient de la déprotonation de leurs acides aqua homologues. Il est aussi intéressant d'adopter le point de vue opposé et de considérer que les acides aqua et les oxoacides se forment par hydratation des oxydes de l'atome central. Cette approche insiste sur les propriétés acides et basiques des oxydes et sur leur corrélation avec la place de l'élément dans le tableau périodique.

(a) Oxydes acides et basiques

Un **oxyde acide** est un oxyde qui, par dissolution dans l'eau, fixe une molécule d'eau et libère un proton dans le solvant environnant :



$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow [OC(OH)_2](aq)$$
$$[OC(OH)_2](aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [O_2C(OH)]^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Une interprétation équivalente est qu'un oxyde acide est un oxyde qui réagit avec une base aqueuse (un alcali) :



$$CO_2(g) + OH^-(aq) \longrightarrow [O_2C(OH)]^-(aq)$$

Un **oxyde basique** est un oxyde qui capte un proton lorsqu'il se dissout dans l'eau :



$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Dans ce cas, l'interprétation équivalente est qu'un oxyde basique est un oxyde qui réagit avec un acide :



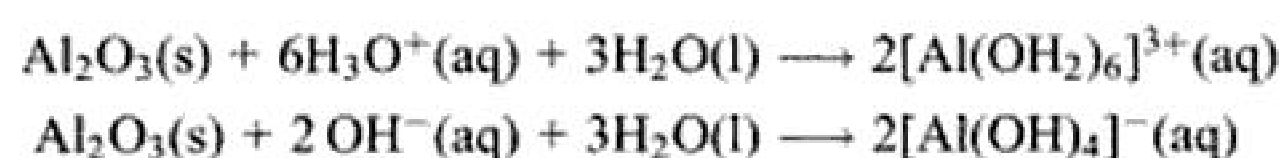
$$CaO(s) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$$

Comme le caractère acide ou basique d'un oxyde est souvent relié à d'autres propriétés chimiques, la connaissance du caractère des oxydes permet souvent en fait de prédire une grande gamme de propriétés. Dans un grand nombre de cas, les corrélations viennent du fait que les oxydes basiques sont surtout ioniques et que les oxydes acides sont surtout covalents. Par exemple, les halogénures d'un élément qui donne un oxyde acide seront probablement covalents et volatils. En revanche, les halogénures d'un élément qui donne un oxyde basique seront probablement ioniques et solides. En bref, le caractère acide ou basique de l'oxyde indique si l'élément doit être considéré comme un métal ou comme un non-métal.

Les éléments métalliques donnent en général des oxydes basiques ; les éléments non-métalliques donnent en général des oxydes acides.

(b) Caractère amphotère

Un **oxyde amphotère** et un oxyde qui réagit avec les acides et avec les bases.[6] Ainsi, l'oxyde d'aluminium réagit avec les acides et les alcalis :



$$Al_2O_3(s) + 6H_3O^+(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq)$$
$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

---

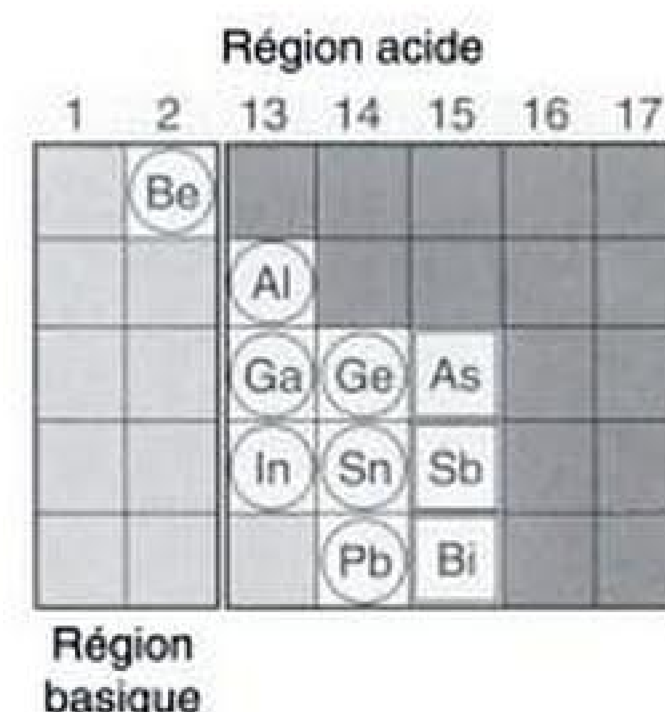
[6] Le mot « amphotère » vient d'un terme grec qui signifie « les deux ».

Éléments sous droits d'auteur

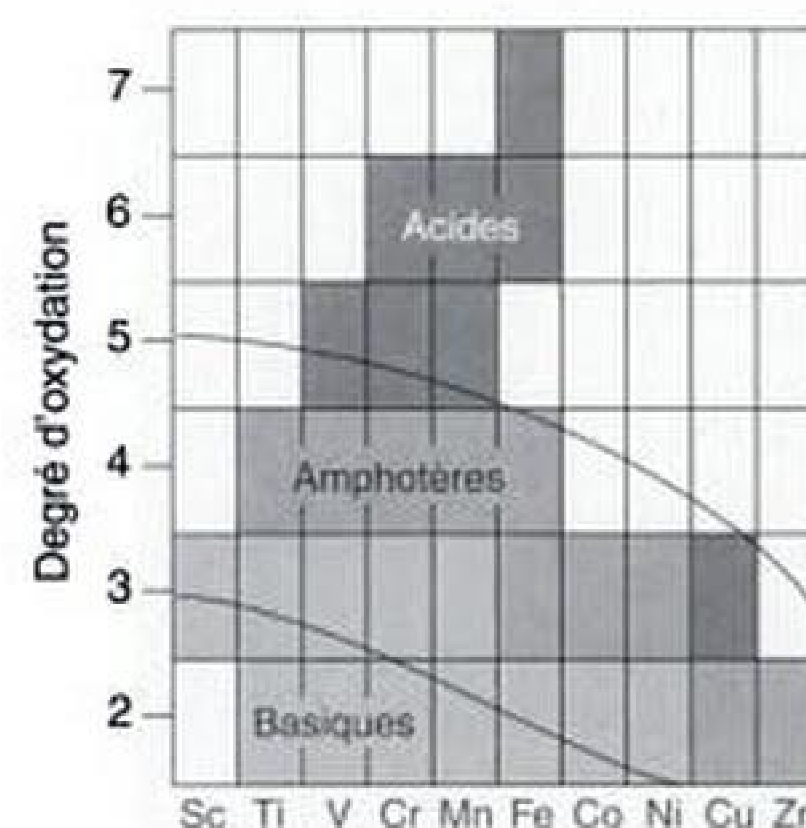
On observe le caractère amphotère pour les éléments légers des Groupes 2 et 13/III, comme pour BeO, Al_2O_3 et Ga_2O_3. On l'observe aussi pour certains éléments du bloc *d* à des degrés d'oxydation élevés, comme TiO_2 et V_2O_5, et pour certains des éléments les plus lourds des Groupes 14/IV et 15/V, comme SnO_2 et Sb_2O_5. La figure 5.4 montre l'emplacement des éléments qui, aux degrés d'oxydation caractéristiques de leur groupe, ont des oxydes amphotères. Ils se trouvent à la frontière entre les oxydes acides et les oxydes basiques, et constituent donc un guide important pour déterminer le caractère métallique ou non-métallique d'un élément. L'apparition du caractère amphotère est liée à un degré significatif de caractère covalent des liaisons formées par les éléments, ou parce que l'ion métallique est fortement polarisant (comme c'est le cas pour Be) ou parce que le métal est polarisé par l'atome d'oxygène qui y est fixé (comme dans le cas de Sb).

Une caractéristique importante du bloc *d* est que le caractère amphotère se manifeste pour certains degrés d'oxydation. La figure 5.5 indique le degré d'oxydation pour lequel un élément de la première rangée du bloc *d* a un oxyde amphotère. Nous voyons que dans la partie gauche du bloc, du titane au manganèse et peut-être au fer, le degré d'oxydation +4 est amphotère (les valeurs supérieures étant à la frontière des oxydes acides et les valeurs inférieures à la frontière des oxydes basiques). Dans la partie droite, le caractère amphotère apparaît pour des degrés d'oxydation inférieurs : les degrés d'oxydation +3 pour le cobalt et le nickel, et +2 pour le cuivre et le zinc, sont totalement amphotères. Il n'existe pas de moyen simple de prédire l'apparition du caractère amphotère. Toutefois, il reflète probablement l'aptitude du cation métallique à polariser les ions oxyde qui l'entourent — c'est-à-dire à introduire de la covalence dans la liaison métal-oxygène. Le degré de covalence augmente avec le degré d'oxydation du métal.

La frontière entre les métaux et les non-métaux dans le tableau périodique est caractérisée par la formation d'oxydes amphotères ; le caractère amphotère varie aussi avec le degré d'oxydation de l'élément.



5.4 Les éléments des cercles ont des oxydes amphotères même aux degrés d'oxydation les plus élevés. Les éléments des boîtes ont des oxydes acides aux degrés d'oxydation maximum et des oxydes amphotères aux degrés d'oxydation plus bas.



5.5 Influence du degré d'oxydation sur le caractère acide ou basique des oxydes des éléments de la première rangée du bloc *d*. Les degrés d'oxydation essentiellement acides sont indiqués par un ombrage dense. Les degrés d'oxydation essentiellement basiques sont indiqués par un ombrage plus clair. Les degrés d'oxydation situés entre les deux courbes sont amphotères.

Exemple 5.4 Utilisation de l'acidité des oxydes en analyse qualitative

Dans le processus traditionnel de l'analyse qualitative, on oxyde une solution d'ions métalliques, puis on ajoute de l'ammoniac aqueux pour augmenter le pH. Les ions Fe^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} et V^{3+} précipitent sous forme d'oxydes hydratés. L'addition de H_2O_2 et de NaOH redissout les oxydes d'aluminium, de chrome et de vanadium. Discutez ces étapes en fonction de l'acidité des oxydes.

Réponse Lorsque le degré d'oxydation est +3, tous les oxydes métalliques sont suffisamment basiques pour être insolubles dans une solution à pH ≈ 10. L'aluminium(III) est amphotère et se redissout dans une base forte pour donner des ions aluminate $[Al(OH)_4]^-$. Le vanadium(III) et le chrome(III) sont oxydés par H_2O_2 pour donner des ions vanadate $[VO_4]^{3-}$ et chromate $[CrO_4]^{2-}$, qui sont des anions dérivant respectivement des oxydes acides V_2O_5 et CrO_3.

Autotest 5.4 S'il y avait eu des ions titane(IV) dans l'échantillon, comment se seraient-ils comportés ?

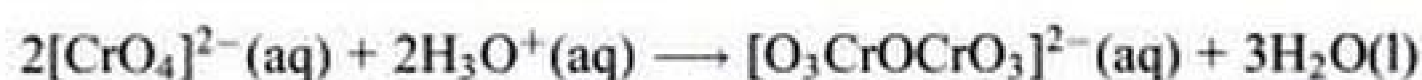
5.6 Formation de composés polyoxo

Un des aspects les plus importants de la réactivité des acides contenant le groupement O–H est la formation de polymères de condensation. La formation de polycations à partir de simples cations aqua se produit en perdant des ions H_3O^+ :



$$2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) \longrightarrow [(H_2O)_5Al(OH)Al(OH_2)_5]^{5+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

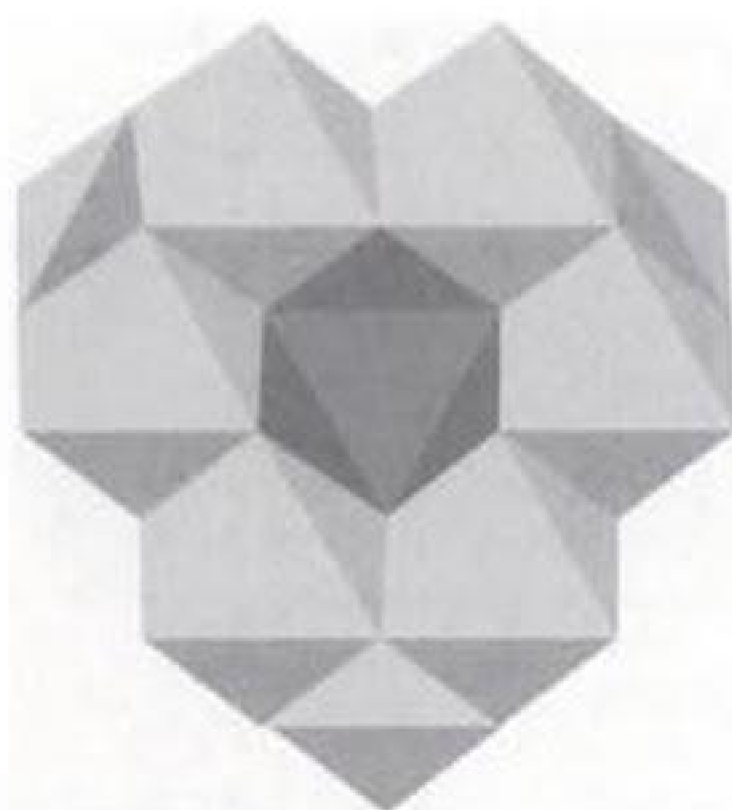
La formation de polyanions à partir d'oxoanions se produit par protonation de l'atome O et son départ sous forme de H_2O :



$$2[CrO_4]^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow [O_3CrOCrO_3]^{2-}(aq) + 3H_2O(l)$$

On peut juger de l'importance des polyoxoanions par le fait qu'ils constituent la majeure partie de la masse d'oxygène de la croûte terrestre, dans la mesure où on les trouve dans presque tous les minéraux silicatés. Ils comprennent aussi les polyphosphates (tels que

Éléments sous droits d'auteur



5.6 Structure de l'ion $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$, les groupements AlO_6 étant représentés par des octaèdres entourant le tétraèdre central de l'unité AlO_4.

l'ATP) utilisés pour le stockage de l'énergie dans les cellules vivantes. Les silicates sont si importants qu'ils seront traités séparément (chapitre 10).

Les acides qui contiennent le groupement OH peuvent former des polymères de condensation ; la formation de polycations à partir d'acides aqua simples se fait avec perte de H_3O^+.

(a) Polymérisation des ions aqua en polycations

Lorsqu'on augmente le **pH** d'une solution, les ions aqua des métaux qui ont des oxydes basiques ou amphotères se polymérisent et précipitent. On peut ainsi séparer les ions métalliques, parce que la précipitation se produit à un pH caractéristique de chaque métal.

À l'exception de Be^{2+} (qui est amphotère), les éléments des Groupes 1 et 2 n'ont pas d'espèces importantes en solution hors des ions aqua $\mathbf{M^+}$ (aq) et $\mathbf{M^{2+}}$ (aq). En revanche, la chimie en solution des éléments devient très riche lorsqu'on s'approche de la région amphotère du tableau périodique. Les deux exemples les plus courants sont les polymères formés par Fe(III) et Al(III), qui sont tous deux abondants dans l'écorce terrestre. En solution acide, ils forment des ions hexaaqua octaédriques, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ et $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Dans les solutions de **pH > 4**, ils précipitent sous forme d'hydroxydes gélatineux :

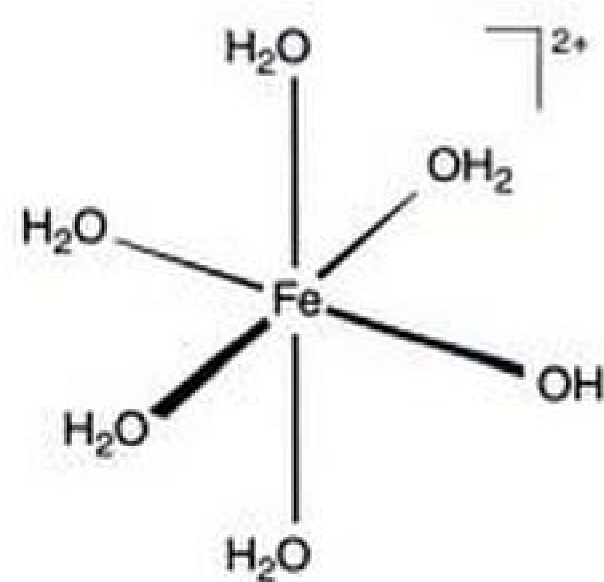


$$Fe(OH_2)_6]^{3+}(aq) + (3+n)H_2O(l) \longrightarrow Fe(OH)_3 \cdot nH_2O(s) + 3H_3O^+(aq)$$



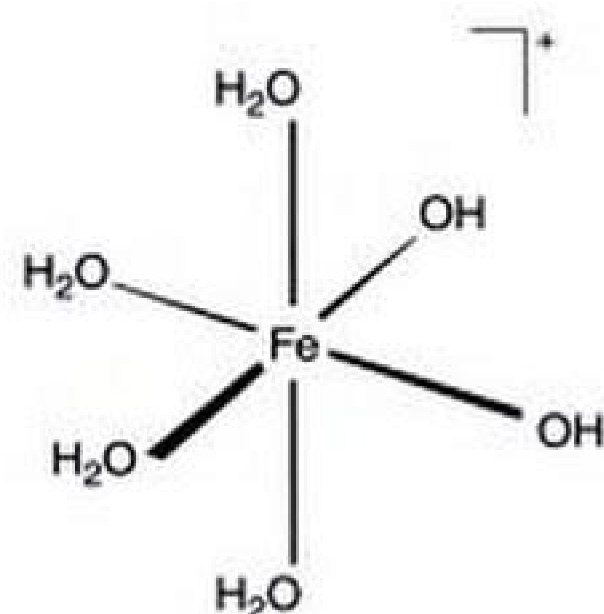
$$Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) + (3+n)H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3 \cdot nH_2O(s) + 3H_3O^+(aq)$$

Les polymères précipités, qui sont souvent colloïdaux, cristallisent lentement sous forme de minéraux stables.

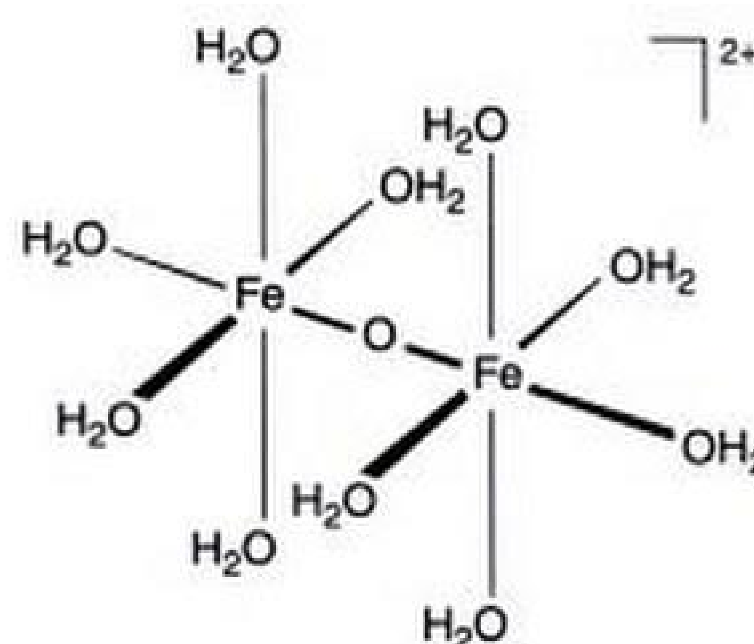


9 $[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$

L'aluminium et le fer se comportent différemment aux **pH** intermédiaires, dans la région entre l'existence des ions aqua et la précipitation. On a caractérisé relativement peu d'espèces du fer, mais les espèces connues comprennent les deux monomères **(9)** et **(10)**, un dimère **(11)** et un polymère contenant environ **90** atomes Fe. À l'inverse, Al(III) forme une série de cations polymériques discrets dont l'unité monomère est constituée d'un ion Al^{3+} central entouré tétraédriquement de quatre atomes O (**12**). Un cation polymérique simple de ce type est $[AlO_4(Al(OH_2)_{12}]^{7+}$, avec une charge moyenne **+0,54** par atome Al. Une image de cette structure est donnée par la figure 5.6, où les unités AlO_6 sont représentées sous forme de blocs octaédriques empilés autour du tétraèdre central ; l'ion Fe^{3+}, plus gros, ne s'intègre pas aussi bien dans cette structure. On a montré que ce polycation d'Al^{3+} avec **13** atomes Al inhibe la croissance des plantes à un dixième de la concentration de Al^{3+}(aq). On pense maintenant que les polycations sont les espèces



10 $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$



11 $[Fe_2O(OH_2)_{10}]^{2+}$



12 $[AlO_4]^{5-}$

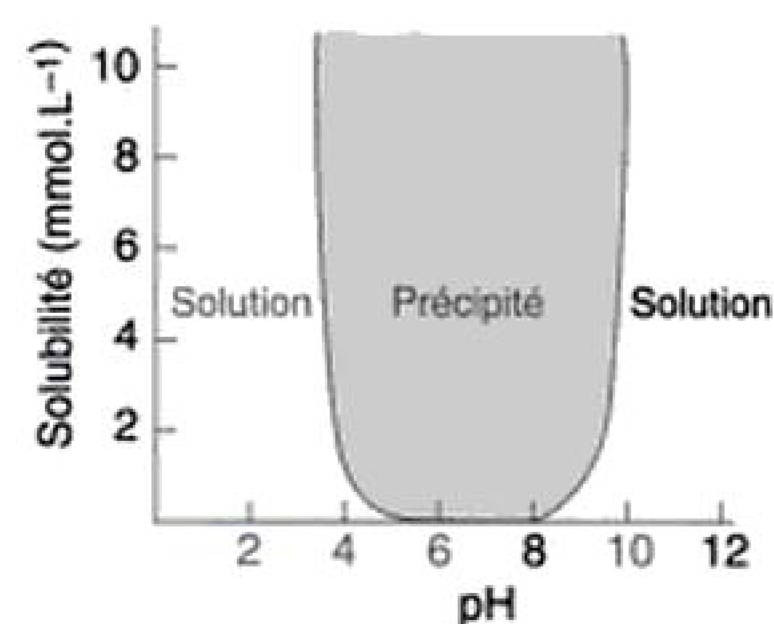
Éléments sous droits d'auteur

toxiques les plus importantes drainées par les pluies acides vers les lacs et les sols. Des études par RMN-^{27}Al ont montré que le polycation **13**-Al est l'espèce aluminique prédominante dans les sols organiques acides.[7]

La structure en réseau étendu des polymères d'aluminium, qui sont empilés de façon tridimensionnelle, contraste avec les polymères linéaires analogues du fer. Les polycations d'aluminium et d'ions similaires sont utilisés dans le traitement des eaux pour précipiter des anions (comme F^-) qui sont présents en tant que polluants dans les effluents des usines de raffinage d'aluminium.

Lorsque le **pH** augmente, des ions H^+ sont arrachés de ces polycations et la charge globale du cation est ainsi réduite. Le **pH** pour lequel la charge est nulle est appelé **point de charge zéro**. Comme Fe(III) et Al(III) forment tous deux des oxydes amphotères, une augmentation suffisante du pH peut conduire à la redissolution de leurs oxydes sous forme d'anions (figure 5.7).

En général, les ions aqua des métaux qui ont des oxydes basiques polymérisent et précipitent lorsqu'on augmente le pH de leur solution. Pour les ions amphotères, le précipité se redissout aux pH élevés.

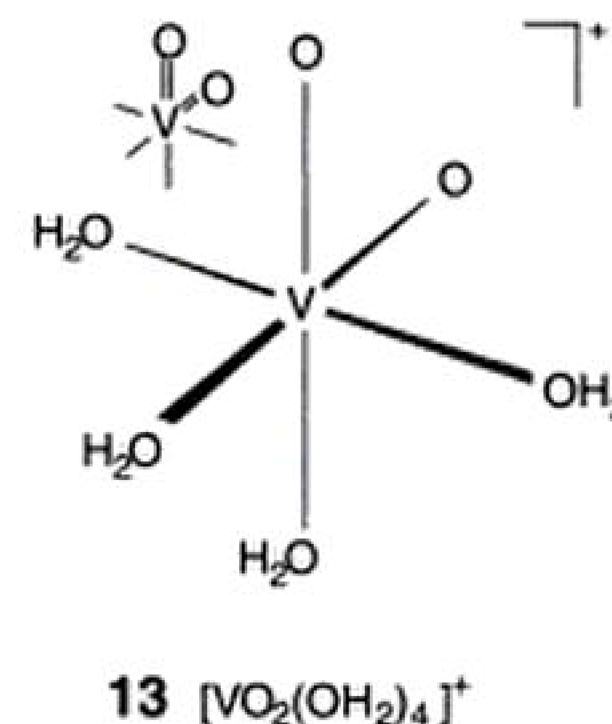


5.7 Variation de la solubilité de Al_2O_3 avec le pH, exprimée en concentration totale de Al. Dans la région très acide, l'aluminium est présent sous forme de $[Al(OH_2)_6]^{3+}$. Dans la région très basique, il est sous forme de $[Al(OH)_4]^-$.

(b) Polyoxoanions

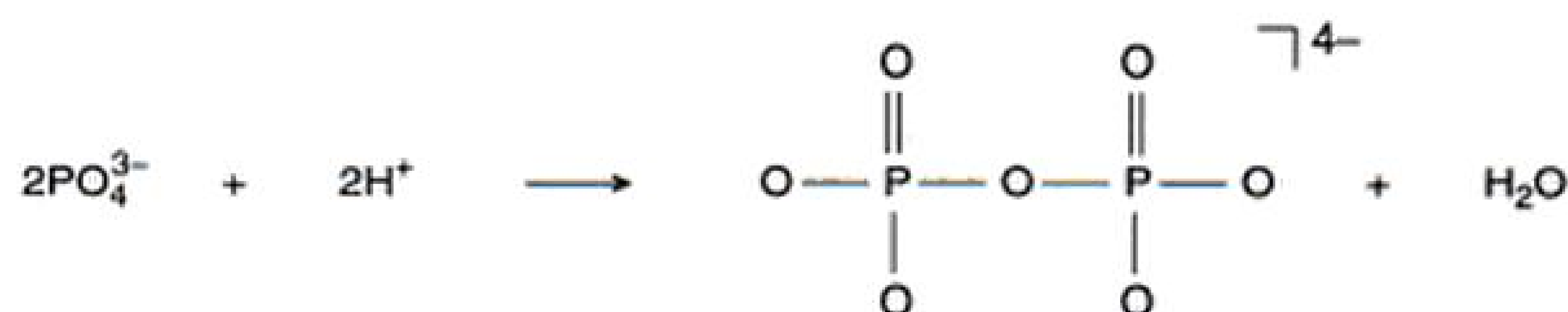
Il se forme des polyoxoanions lorsqu'on ajoute une base aux solutions aqueuses des ions ou des oxydes à haut degré d'oxydation des premiers métaux du bloc *d*. Ces polymérisations sont importantes pour V(V), Mo(VI), W(VI), et (dans une moindre mesure) pour Nb(V), Ta(V) et Cr(VI) ; voir le paragraphe 9.7.

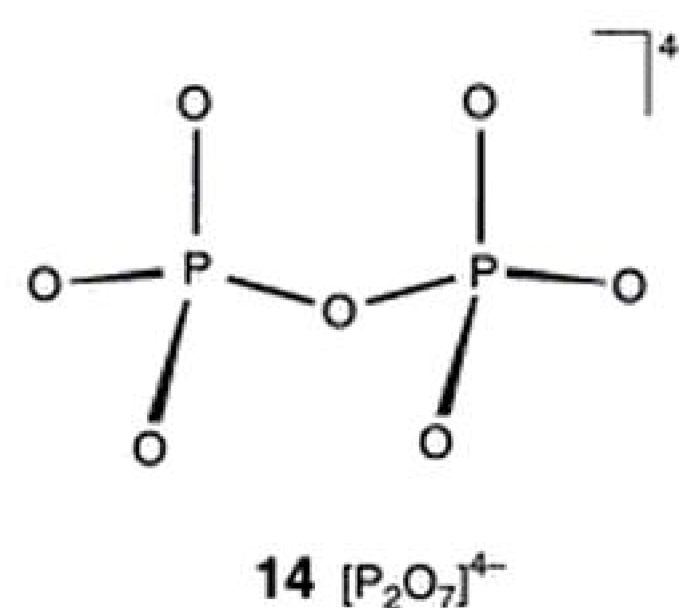
Une solution obtenue en dissolvant l'oxyde amphotère V_2O_5 dans une solution très basique est incolore, et l'espèce prédominante est l'ion tétraédrique $[VO_4]^{3-}$ (analogue à l'ion PO_4^{3-} incolore). Lorsqu'on augmente le **pH** en ajoutant de la base, la solution passe par une série de couleurs allant de l'orangé au rouge. Cette séquence indique une série complexe de condensations et d'hydrolyses qui donne les ions $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, et $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (voir le paragraphe 9.7). Remarquez l'augmentation progressive de la charge anionique par atome V lorsque les polyanions croissent. La solution fortement acide est jaune pâle et contient l'ion $[VO_2]^+$ hydraté (**13**). Certains non-métaux forment aussi des polyoxoanions, mais leurs structures sont différentes de celles de leurs homologues des métaux *d*. Les espèces courantes en solution sont des cycles et des chaînes. Comme on l'a déjà fait remarquer, les silicates sont des exemples très importants d'oxoanions polymériques, et nous les étudions en détail au chapitre 10. Un exemple de minéral polysilicaté est $MgSiO_3$, qui contient une chaîne infinie d'unités SiO_3^{2-}. Dans ce paragraphe, nous illustrons certaines caractéristiques des polyoxoanions en utilisant les phosphates comme exemples.



13 $[VO_2(OH_2)_4]^+$

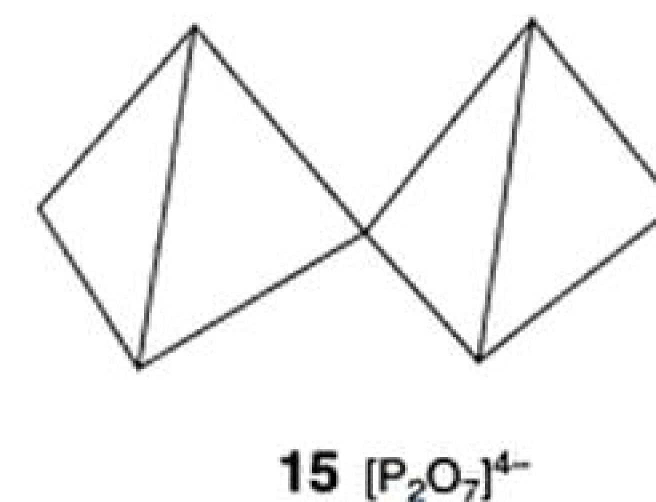
La réaction de condensation la plus simple, à partir de l'ion orthophosphate PO_4^{3-}, est la suivante :





14 $[P_2O_7]^{4-}$

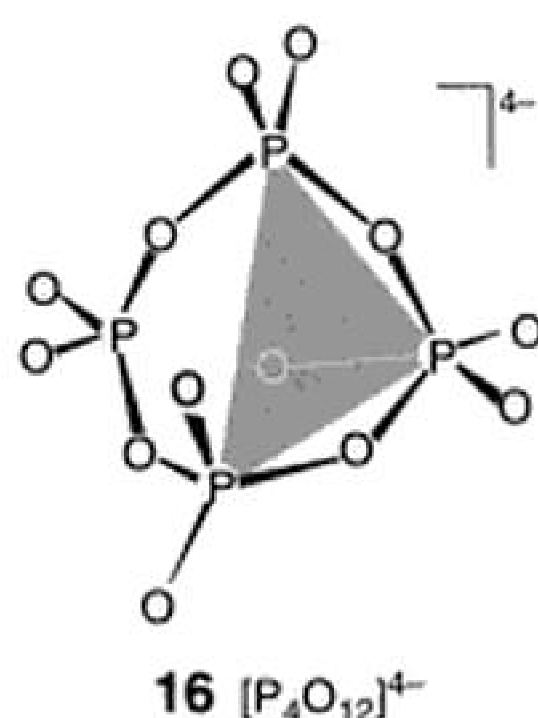
L'élimination d'eau consomme des protons et réduit la charge moyenne de chaque atome P à –2. L'ion diphosphate $[P_2O_7]^{4-}$ (**14**) peut être dessiné comme (**15**) si on représente chaque groupement phosphate sous forme d'un tétraèdre dont les atomes O occupent les sommets. On peut préparer l'acide phosphorique par hydrolyse de l'oxyde de phosphore (V) solide, P_4O_{10}. L'étape initiale qui utilise un apport limité d'eau donne l'ion



15 $[P_2O_7]^{4-}$

[7] D. Hunter et D.S. Ross, *Science* **251**, 1056 (1991).

Éléments sous droits d'auteur



16 $[P_4O_{12}]^{4-}$

métaphosphate de formule $[P_4O_{12}]^{4-}$ (**16**). Cette réaction n'est que la plus simple d'un grand nombre de réactions, et la séparation par chromatographie des produits d'hydrolyse de l'oxyde de phosphore(V) révèle la présence de chaînes contenant de un à neuf atomes P. Des espèces plus polymérisées sont aussi présentes et on ne peut les enlever de la colonne que par hydrolyse. La figure 5.8 est une représentation schématique d'un chromatogramme bidimensionnel sur papier. La série de taches du haut correspond aux polymères linéaires et celle du bas aux cycles. Des polymères en chaîne de formule P_n avec n = **10** à **5** peuvent être isolés sous forme de verres amorphes analogues à ceux que forment les silicates et les borates.

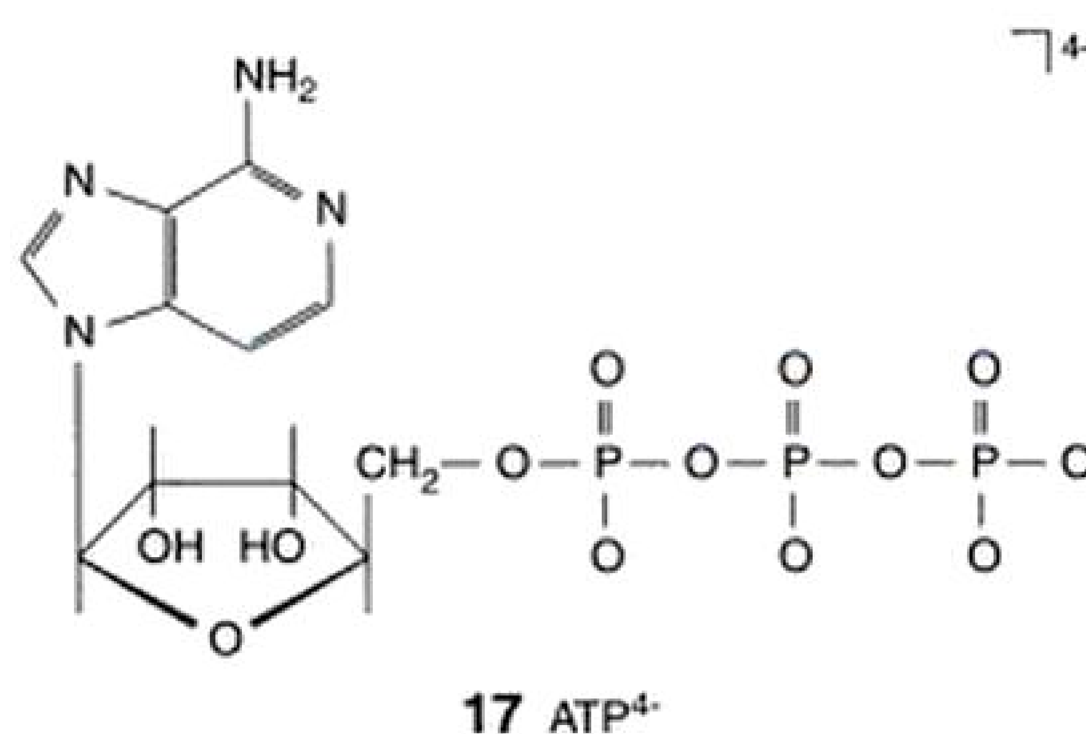
L'importance biologique des polyphosphates a été mentionnée dès le début. Aux **pH** physiologiques (proches de **7,4**), la liaison P—O—P est instable par rapport à l'hydrolyse. En conséquence, son hydrolyse peut servir de mécanisme de libération de l'enthalpie libre. Le clé de l'échange d'énergie du métabolisme est l'hydrolyse de l'adénosine triphosphate, l'ATP (**17**), en adénosine diphosphate, l'ADP (**18**) :



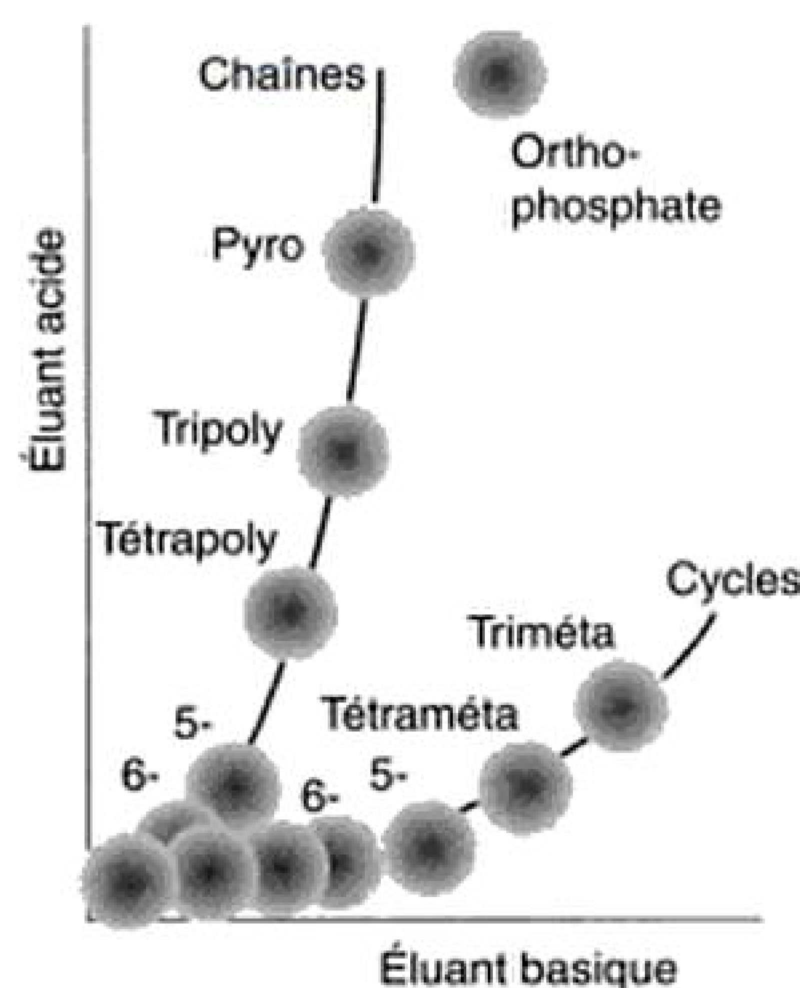
$$ATP^{4-} + 2H_2O \longrightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

pour laquelle $\Delta_r G° = -41$ **kJ.mol**$^{-1}$ à **pH = 7,4**. Le stockage d'énergie du métabolisme dépend de la délicate construction des chemins réactionnels qui conduisent à l'ATP à partir de l'ADP. L'énergie est utilisée dans le métabolisme par des chemins qui ont évolué pour exploiter la libération de la force motrice thermodynamique qui résulte de l'hydrolyse de l'ATP.

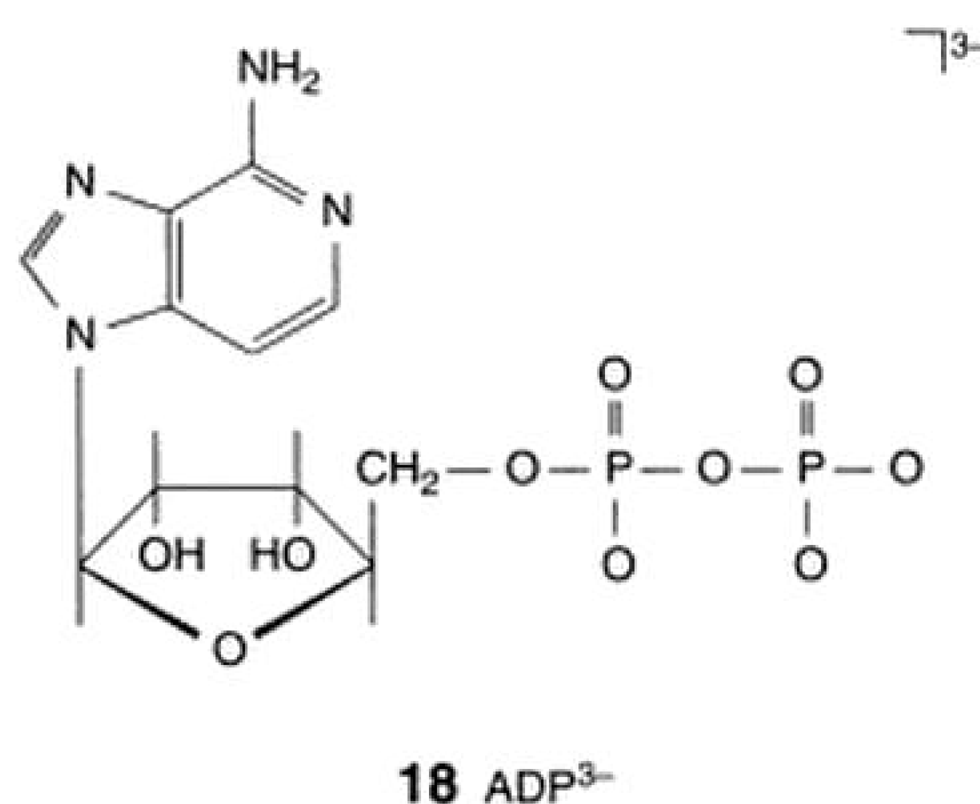
Il se forme des polyoxoanions lorsqu'on ajoute une base aux oxoacides des premiers éléments du bloc d aux degrés d'oxydation élevés et aux oxoacides de certains non-métaux ; ces derniers forment habituellement des cycles et des chaînes.



17 ATP^{4-}



5.8 Chromatogramme bidimensionnel sur papier d'un mélange complexe de phosphates formés par des réactions de condensation. L'échantillon a été placé en bas à gauche ; on a utilisé d'abord un éluant basique, puis un éluant acide dans la direction perpendiculaire à la première élution. Ce dernier traitement a permis de séparer les phosphates à chaîne ouverte des phosphates cycliques.



18 ADP^{3-}

Éléments sous droits d'auteur

Acidité de Lewis

La théorie des acides et des bases de Brønsted et Lowry insiste sur le transfert d'un proton entre deux espèces. Bien que ce concept soit plus général que tous ceux qui l'ont précédé, il reste incapable de rendre compte de réactions entre des substances qui ont des caractéristiques similaires mais où aucun proton n'est transféré. Ce défaut a été corrigé par une théorie plus générale de l'acidité, proposée par G.N. Lewis l'année même où Brønsted et Lowry proposaient la leur (1923). L'influence de l'approche de Lewis n'est devenue importante que dans les années trente.

Un **acide de Lewis** est une substance qui se comporte comme un accepteur de doublet électronique. Une **base de Lewis** est une substance qui se comporte comme un donneur de doublet électronique. Nous indiquons un acide de Lewis par A et une base de Lewis par :B, en omettant souvent tout autre doublet libre présent. La réaction fondamentale entre les acides et les bases de Lewis est la formation d'un **complexe** (ou adduit) **A—B**, dans lequel A et :B se lient en partageant le doublet électronique fourni par la base.[8]

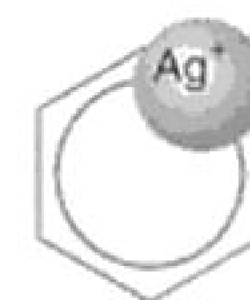
5.7 Exemples d'acides et de bases de Lewis

Le proton est un acide de Lewis parce qu'il peut se fixer à un doublet électronique, comme lors de la formation de NH_4^+ à partir de NH_3. Il en résulte que tout acide de Brønsted, puisqu'il fournit des protons, présente aussi une acidité de Lewis.[9] Toutes les bases de Brønsted sont des bases de Lewis, parce qu'un accepteur de proton est aussi un donneur de doublet électronique : une molécule NH_3, par exemple, est aussi bien une base de Lewis qu'une base de Brønsted. Par conséquent, l'ensemble de ce que nous avons présenté dans les paragraphes précédents de ce chapitre peut être considéré comme un cas particulier de l'approche de Lewis. Mais comme le proton n'est pas essentiel pour la définition d'un acide ou d'une base de Lewis, on peut classer parmi les acides et les bases une beaucoup plus grande gamme de substances par le concept de Lewis que par le concept de Brønsted.

Nous rencontrerons plus tard de nombreux exemples d'acides de Lewis, mais nous devons être attentif aux possibilités suivantes :

1 Un cation métallique peut accepter un doublet électronique fourni par la base d'un complexe de coordination.

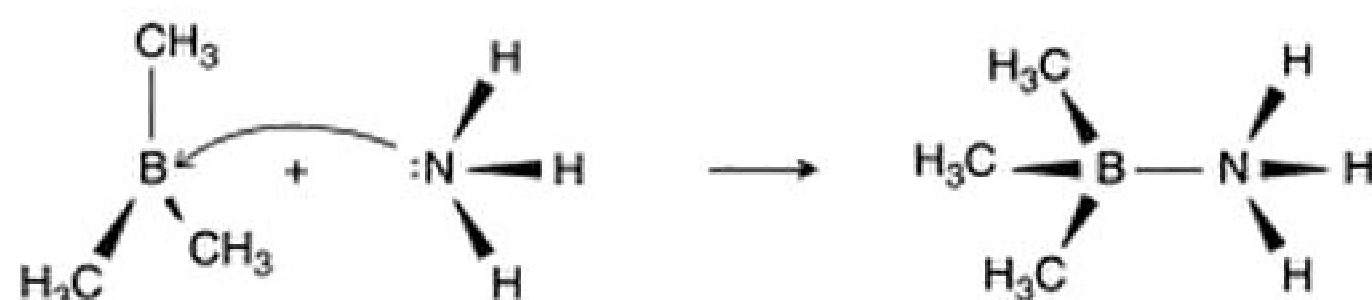
Cet aspect des acides et des bases de Lewis sera traité tout au long du chapitre 7. On peut citer comme exemple l'hydratation de Co^{2+} où les doublets libres de H_2O (agissant comme une base de Lewis) sont donnés au cation central pour former $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Le cation est donc un acide de Lewis. Nous devons aussi être attentif à la formation des complexes où un cation, l'acide, est en interaction avec les électrons π d'une base, comme lors de la formation du complexe entre Ag^+ et le benzène (**19**).



19 $[C_6H_6Ag]^+$

2 Une molécule qui a un octet incomplet peut compléter son octet en acceptant un doublet électronique.

Un bon exemple est $B(CH_3)_3$, qui peut accepter le doublet libre de NH_3 et d'autres donneurs :



[8] On utilise les termes acide et base de Lewis dans les discussions sur les propriétés des équilibres des réactions. Dans le contexte des vitesses de réaction (paragraphe 14.1), un donneur de doublet électronique est appelé *nucléophile* et un accepteur d'électrons est appelé *électrophile*.

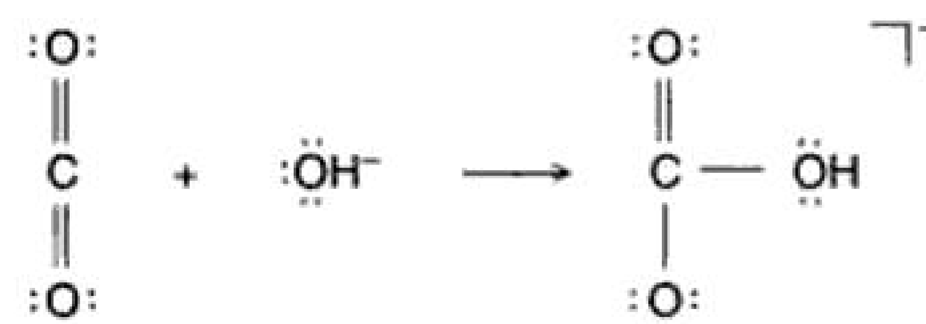
[9] Remarquez que l'acide de *Brønsted* HA est le complexe formé par l'acide de *Lewis* H^+ avec la base de Lewis A^-. Nous disons qu'un acide de Brønsted « présente » une acidité de Lewis plutôt que de dire qu'un acide de Brønsted *est* un acide de Lewis.

Éléments sous droits d'auteur

Donc $B(CH_3)_3$ est un acide de Lewis.

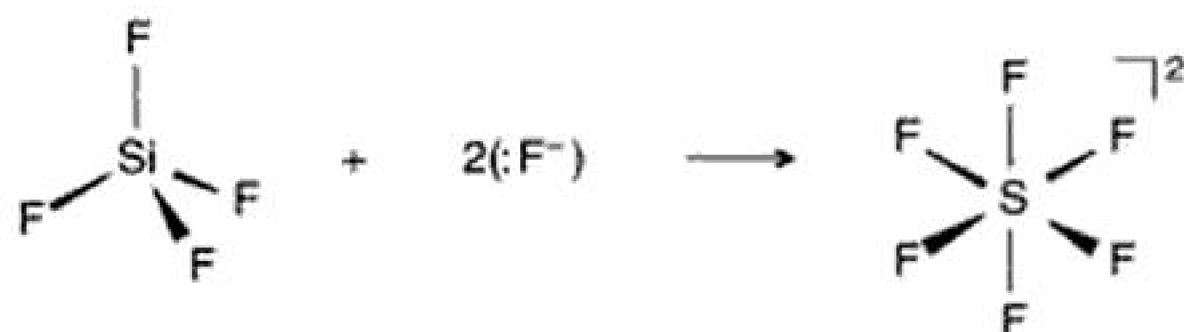
3 Une molécule ou un ion ayant un octet complet peut être capable de réarranger ses électrons de valence et d'accepter un doublet électronique supplémentaire.

Par exemple, CO_2 se comporte comme un acide de Lewis lorsqu'il forme HCO_3^- en acceptant le doublet électronique d'un atome O d'un ion OH^- :



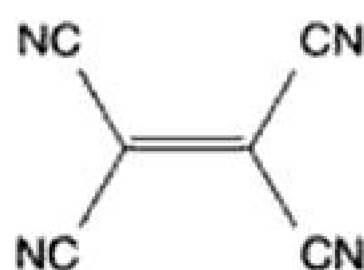
4 Une molécule ou un ion peut être capable d'étendre sa couche de valence (ou simplement être assez gros) pour accepter un autre doublet électronique.

Un exemple est la formation du complexe $[SiF_6]^{2-}$ lorsque deux ions F^- (les bases) se lient à SiF_4 (l'acide) :



Ce type d'acidité de Lewis est fréquent chez les halogénures des éléments lourds du bloc *p*, tels que SiX_4, AsX_3 et PX_3 (où X est un halogène).

5 Une molécule à couche complète peut être capable d'utiliser l'une de ses orbitales moléculaires antiliantes inoccupées pour loger un doublet électronique.



20 TCNE

Un exemple de ce comportement est l'aptitude du tétracyanoéthène (TCNE, **(20)**) à accepter un doublet libre dans son orbitale antiliante π^*, ce qui en fait un acide.

Un acide de Lewis est un accepteur de doublet électronique ; une base de Lewis est un donneur de doublet électronique.

Exemple 5.5 Identifier les acides et les bases de Lewis

Identifiez les acides et les bases de Lewis dans les réactions (a) $BrF_3 + F^- \longrightarrow [BrF_4]^-$, (b) $(CH_3)_2CO + I_2 \longrightarrow (CH_3)_2CO{-}I_2$, (c) $KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$.

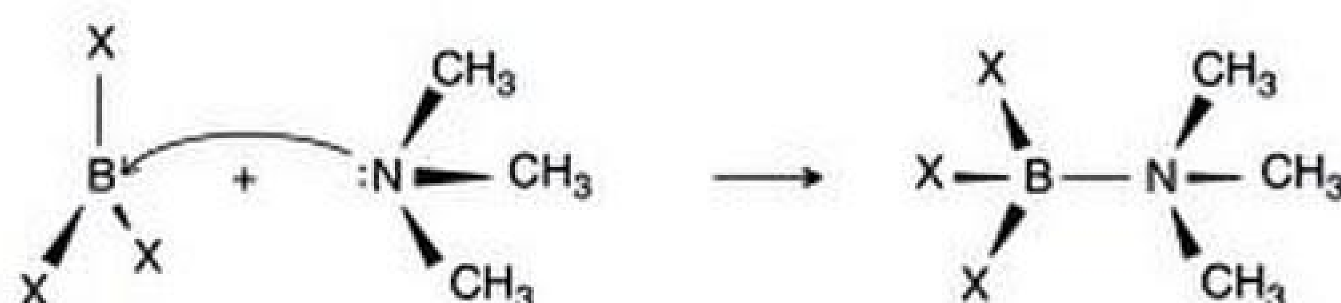
Réponse (a) La base $:F^-$ s'additionne à l'acide BrF_3. (b) L'acétone (propanone) se comporte comme un base en donnant un doublet électronique de l'atome O à une orbitale antiliante vide de la molécule I_2, qui se comporte donc comme un acide. La molécule I_2 pourrait aussi donner un doublet à l'orbitale π^* du groupement CO, qui se comporterait alors comme un acide. (c) L'hydrure ionique complexe KH fournit la base H^- qui déplace l'acide H^+ de l'eau pour donner H_2 et KOH, où la base OH^- est combinée à l'acide très faible K^+.

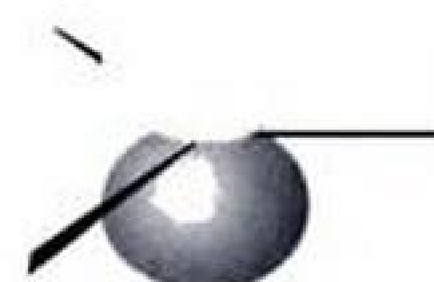
Autotest 5.5 Identifiez les acides et les bases dans les réactions (a) $FeCl_3 + Cl^- \longrightarrow [FeCl_4]^-$, (b) $I^- + I_2 \longrightarrow I_3^-$, (c) $[:SnCl_3]^- + (CO)_5MnCl \longrightarrow (CO)_5Mn{-}SnCl_3 + Cl^-$.

Éléments sous droits d'auteur

5.8 Acides des groupes du bore et du carbone

Les molécules planes BX_3 et AlX_3 ont des octets incomplets et l'orbitale *p* vide perpendiculaire au plan (**21**) peut accepter un doublet libre d'une base de Lewis :



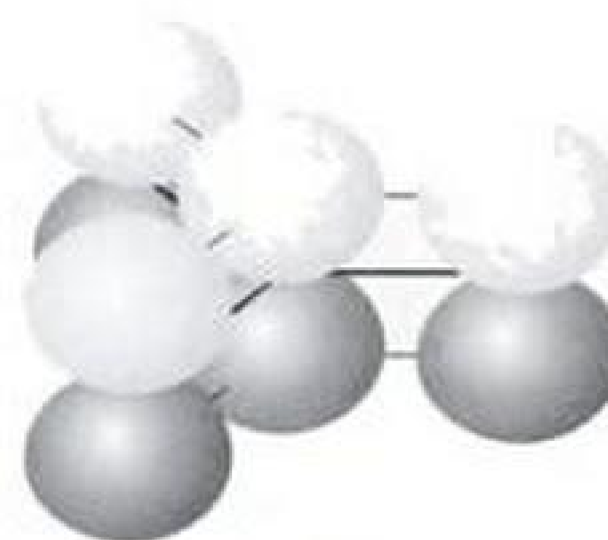


21 AlX_3 et BX_3

La molécule d'acide devient pyramidale lorsque le complexe se forme et que les liaisons B—X s'éloignent de leurs nouveaux voisins.

(a) Halogénures de bore

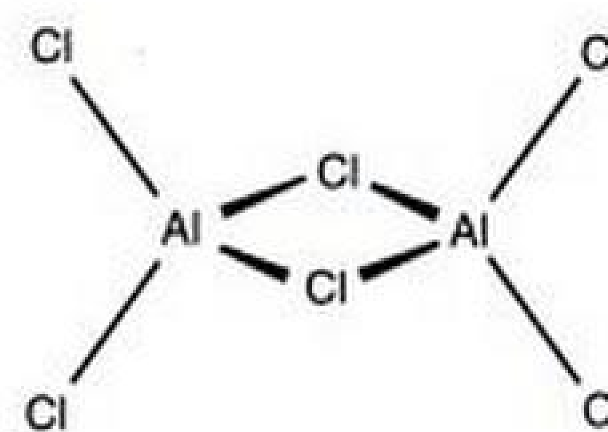
L'ordre de stabilité thermodynamique des complexes de $:N(CH_3)_3$ avec BX_3 est $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Cet ordre est l'inverse de ce qu'on prévoit sur la base des électronégativités relatives des halogènes : un raisonnement fondé sur l'électronégativité suggèrerait que, comme le fluor est l'halogène le plus électronégatif, c'est dans BF_3 que l'atome B est le plus pauvre en électrons et peut donc former la liaison la plus forte avec la base. L'explication actuellement acceptée est que les halogènes de la molécule BX_3 peuvent former des liaisons π avec l'orbitale B2*p* vide (**22**) et que des liaisons π doivent être rompues pour rendre l'orbitale acceptrice disponible pour la formation du complexe. Les petits atomes F forment les liaisons π les plus fortes avec l'orbitale B2*p* : rappelez-vous que la liaison π est la plus forte pour les éléments de la Période 2, essentiellement à cause des faibles rayons atomiques de ces éléments et du bon recouvrement de leurs orbitales **2*p*** compactes. Ainsi, la molécule BF_3 possède la liaison π la plus forte, qui doit se rompre lorsque l'amine forme la liaison N—B.



22

Le trifluorure de bore est largement utilisé comme catalyseur industriel. Son rôle consiste à extraire les bases liées au carbone et à générer ainsi des carbocations :





23 Al_2Cl_6

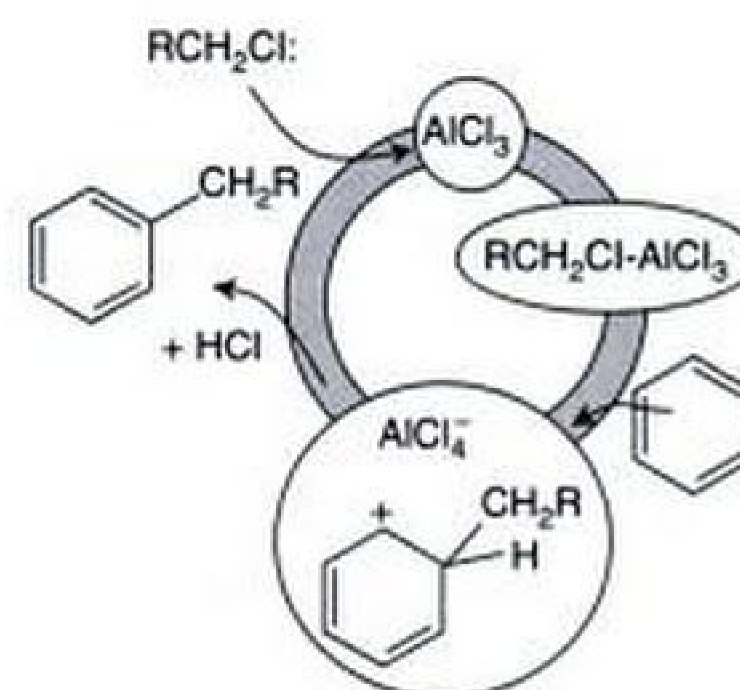
Le trifluorure de bore est un gaz, mais il se dissout dans l'éther diéthylique pour donner une solution facile à utiliser. Cette dissolution est aussi un aspect du caractère d'acide de Lewis car, lorsque BF_3 se dissout, il forme un complexe avec l'atome **:O** d'une molécule du solvant.

L'aptitude des trihalogénures de bore à se comporter comme des acides de Lewis augmente dans l'ordre $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$

(b) Halogénures d'aluminium

Les halogénures d'aluminium sont des dimères en phase gazeuse ; le chlorure d'aluminium, par exemple, a pour formule moléculaire Al_2Cl_6 à l'état vapeur (**23**). Chaque atome Al se comporte comme un acide vis-à-vis d'un atome Cl appartenant initialement à l'autre atome Al.

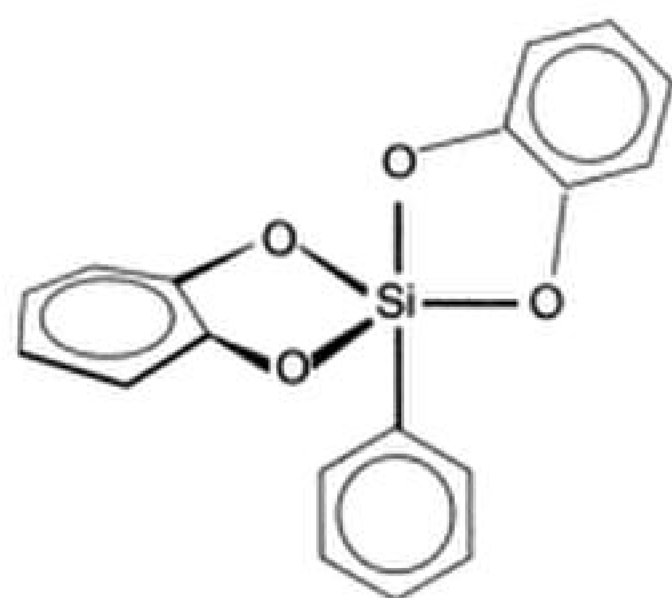
Le chlorure d'aluminium est largement utilisé comme acide de Lewis catalyseur de réactions organiques. Les exemples classiques sont l'alkylation (fixation de R^+ sur un cycle aromatique) et l'acylation (fixation de RCO^+) de Friedel et Crafts. La figure 5.9 montre le cycle catalytique.



5.9 Cycle catalytique de l'action du chlorure d'aluminium lors d'une réaction d'alkylation de Friedel et Crafts.

Les halogénures d'aluminium sont sous forme de dimères à l'état gazeux ; on les utilise comme catalyseurs en solution.

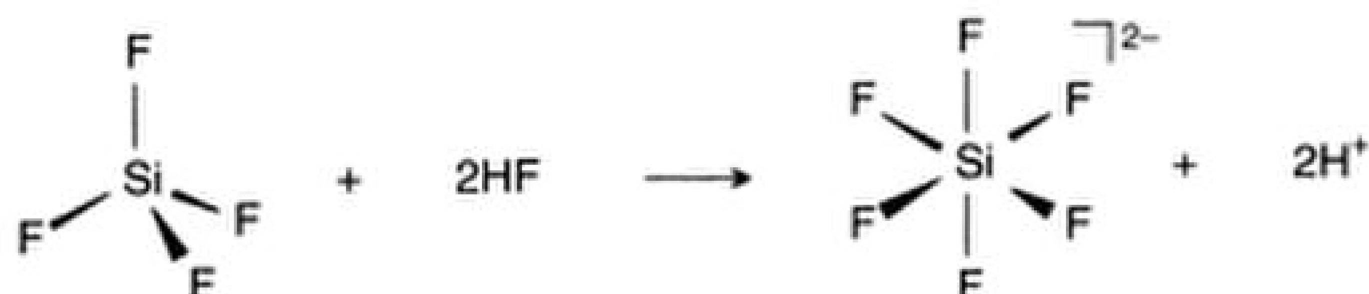
Éléments sous droits d'auteur



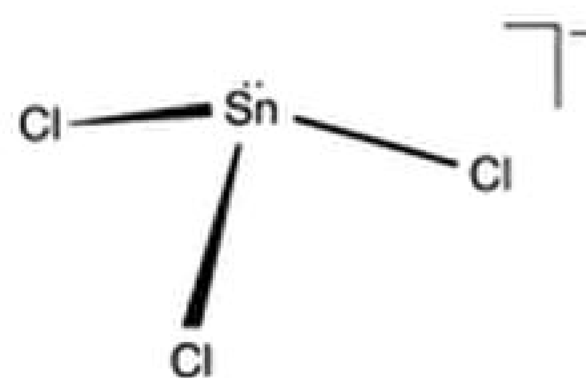
24 $[Si(C_6H_5)(C_6H_4O_2)_2]^-$

(c) Complexes de silicium et d'étain

Contrairement au carbone, le silicium peut étendre sa couche de valence (qui est d'ailleurs assez grande) pour devenir hypervalent :



Le germanium peut réagir de la même façon. Comme la base de Lewis F^-, avec l'aide d'un proton, peut déplacer O^{2-} de Si, l'acide fluorhydrique est corrosif vis-à-vis du verre (SiO_2). L'évolution de l'acidité de SiX_4, qui suit l'ordre $SiI_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$, et qui correspond à l'augmentation du pouvoir attracteur de l'halogène de I à F, est l'inverse de celle de BX_3.

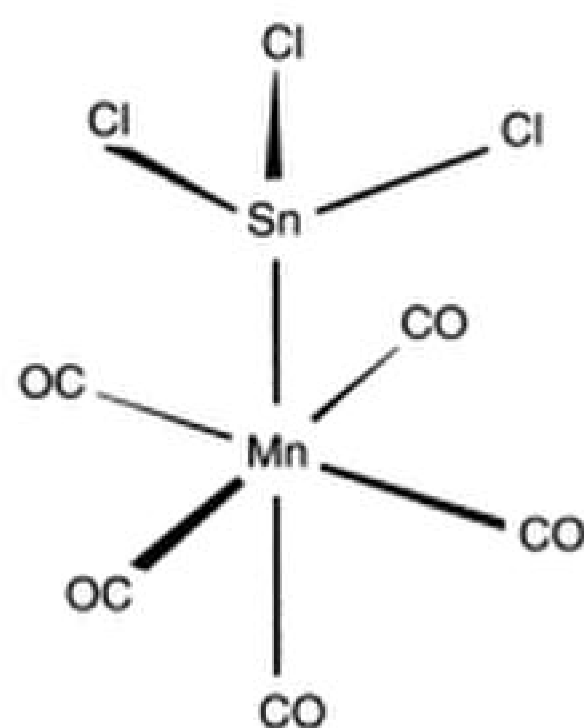


25 $[SnCl_3]^-$

La coordinence 6, qui est celle de $[SiF_6]^{2-}$, n'est pas la seule coordinence supérieure à 4 du silicium. Par exemple, une structure de coordinence 5 en bipyramide trigonale est possible **(24)**.

Le chlorure d'étain(II) est à la fois un acide et une base de Lewis. En tant qu'acide, $SnCl_2$ se combine avec Cl^- pour donner le complexe $[SnCl_3]^-$ **(25)**. Ce complexe conserve un doublet libre, et il est quelquefois plus clair d'écrire sa formule sous la forme $:SnCl_3^-$. Il réagit comme une base pour former des liaisons métal-métal, comme dans le complexe $(CO)_5Mn–SnCl_3$ **(26)**. Les composés qui contiennent des liaisons métal-métal sont actuellement l'objet d'un grand intérêt en chimie inorganique, comme nous le verrons plus tard (chapitre 15).

> *Les halogénures de silicium et de germanium réagissent comme des acides en devenant penta- et hexacoordinés ; le chlorure d'étain(II) est à la fois un acide et une base de Lewis.*



26 $(CO)_5MnSnCl_3$

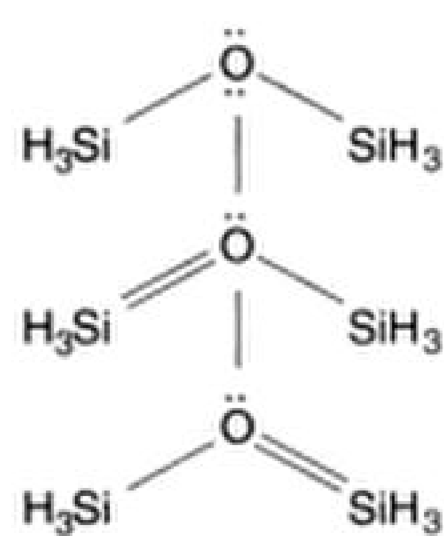
Exemple 5.6 Prédire les basicités relatives des composés

Expliquez l'ordre des basicités de Lewis (a) $(H_3Si)_2O < (H_3C)_2O$; (b) $(H_3Si)_3N < (H_3C)_3N$.

Réponse Les éléments non métalliques de la Période 3 et des suivantes peuvent étendre leur couche de valence par délocalisation des doublets libres de O ou de N **(27)**, et par conséquent l'éther silylé et l'amine silylée sont les bases de Lewis les plus faibles de chaque couple.

Autotest 5.6 Sachant que la liaison π entre Si et les doublets libres de N est importante, quelle différence de structure prévoyez-vous entre $(H_3Si)_3N$ et $(H_3C)_3N$?

5.9 Acides des groupes de l'azote et de l'oxygène



27

Les éléments lourds du groupe de l'azote (Groupe 15/V) forment quelques-uns des acides de Lewis les plus importants, SbF_5 étant l'un des composés les plus étudiés. On peut utiliser cet acide de Lewis pour obtenir certains des acides de Brønsted les plus forts, par exemple par la réaction



Éléments sous droits d'auteur

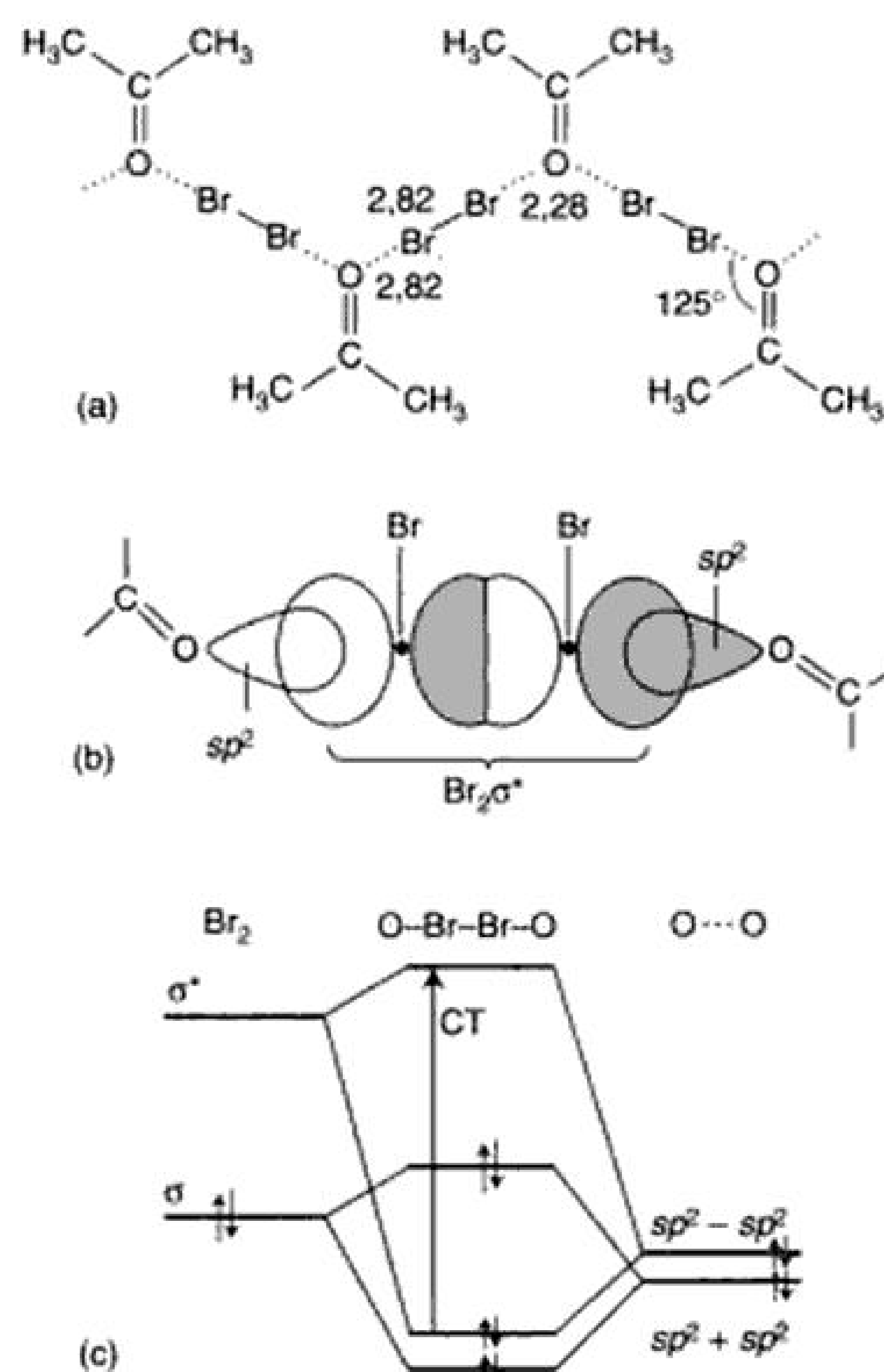


Les oxydes et les halogénures des éléments lourds du Groupe 15/V se comportent comme des acides de Lewis ; le dioxyde et le trioxyde de soufre se comportent comme des acides de Lewis et comme des bases faibles de Lewis.

5.10 Acidité des halogènes

L'acidité de Lewis s'exprime d'une façon intéressante et subtile dans Br_2 et I_2. L'iode est violet à l'état solide et à l'état gazeux, ainsi que dans les solvants non donneurs comme le trichlorométhane. Dans l'eau, la propanone ou l'éthanol, qui sont tous des bases de Lewis, l'iode est brun. Les spectroscopies visible, UV et IR de l'iode dissous dans le trichlorométhane qui contient aussi des molécules d'un composé donneur comme $(CH_3)_2CO$ prouvent de façon convaincante la formation d'un complexe **1:1**. La couleur change parce que le complexe solvant-soluté (qui se forme grâce à un doublet libre d'un atome O de la molécule du composé donneur et d'une orbitale σ^* de faible énergie du dihalogène) possède une forte absorption optique.

Les fortes absorptions dans le visible des spectres de Br_2 et I_2 proviennent de transitions vers les orbitales vides de faible énergie. Les couleurs des espèces suggèrent donc que les orbitales vides doivent être d'assez faible énergie pour servir d'orbitales acceptrices lors de la formation du complexe acide-base de Lewis.[11]



5.10 (a) Structure de $(CH_3)_2COBr_2$ obtenu par diffraction des rayons X. (b) Recouvrement des orbitales responsable de la formation du complexe. (c) Diagramme partiel des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires montrant l'interaction des orbitales σ et σ^* de Br_2 avec les combinaisons de symétrie adaptée des orbitales sp^2 des deux atomes O. La bande de transfert de charge dans le proche UV est indiquée par CT.

[11] On a utilisé un temps les termes « complexe donneur-accepteur » et « complexe de transfert de charge » pour désigner ces complexes. Toutefois, la distinction entre ces complexes et les complexes plus familiers acide-base de Lewis est arbitraire et, dans la littérature actuelle, ces termes sont utilisés de façon plus ou moins interchangeable.

Éléments sous droits d'auteur

La figure 5.10 montre l'interaction de Br_2 avec le groupement carbonyle de la propanone. La figure montre aussi la transition responsable de la nouvelle bande d'absorption observée lorsque le complexe se forme. L'orbitale d'origine de l'électron lors de la transition est essentiellement l'orbitale du doublet libre de la base (la cétone). L'orbitale vers laquelle la transition se fait est essentiellement la BV de l'acide (le dihalogène). Ainsi, en première approximation, la transition transfère un électron de la base vers l'acide et est appelée **transition de transfert de charge**.

L'ion triiodure I_3^- est un exemple de complexe entre un dihalogène acide (I_2) et un halogénure basique (I^-). L'une des applications de sa formation est la solubilisation de l'iode moléculaire dans l'eau pour l'utiliser comme réactif de titrage :



L'ion triiodure est un exemple d'une catégorie importante d'ions polyhalogénure (paragraphe 12.5).

Les molécules de brome et d'iode sont des acides de Lewis doux.

Systématique des acides et des bases de Lewis

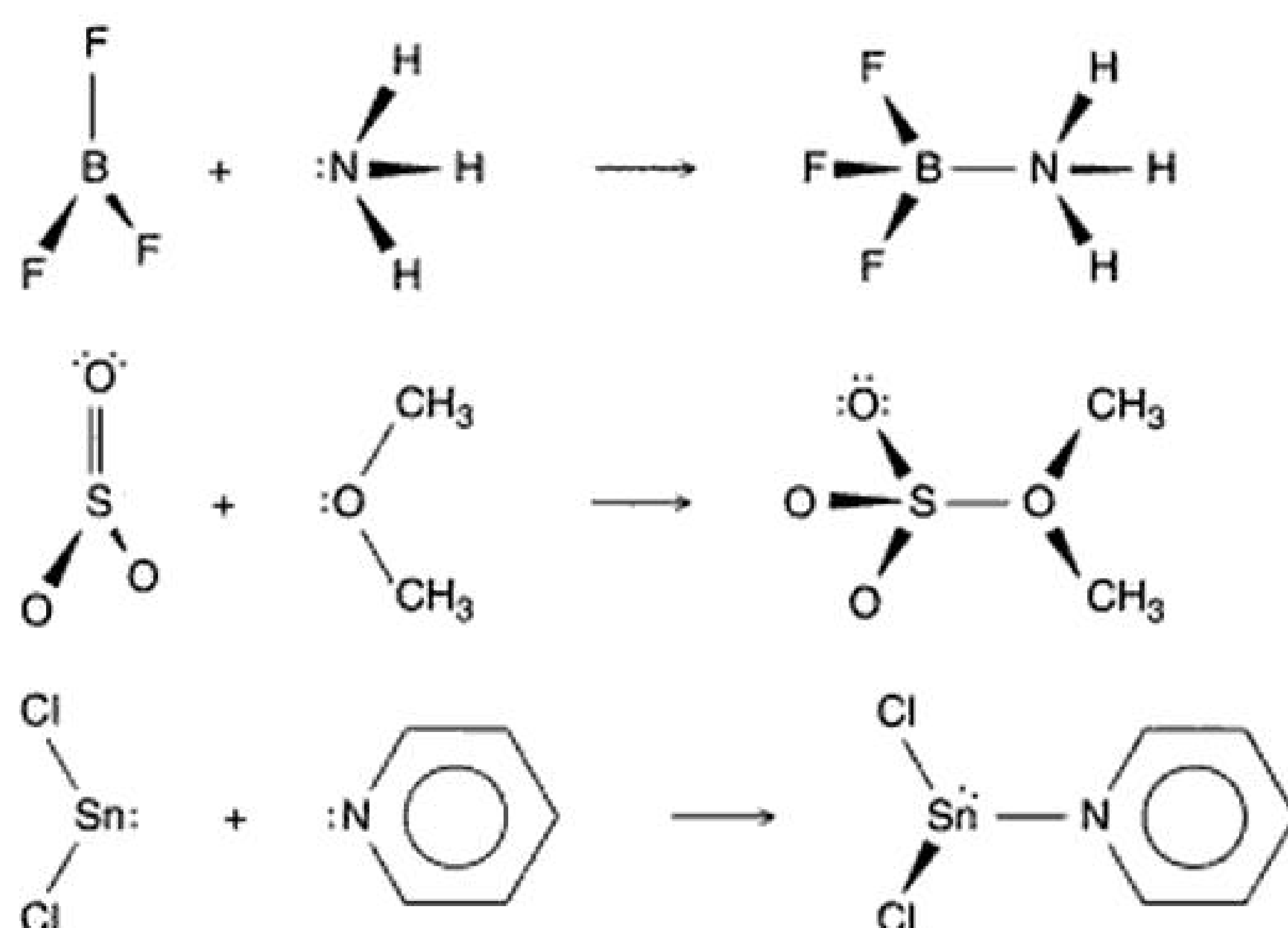
Les acides et les bases de Lewis participent à une grande variété de réactions caractéristiques. Nous passons ici en revue ces réactions, et nous montrons ensuite comment on peut caractériser les forces des acides et des bases de Lewis.

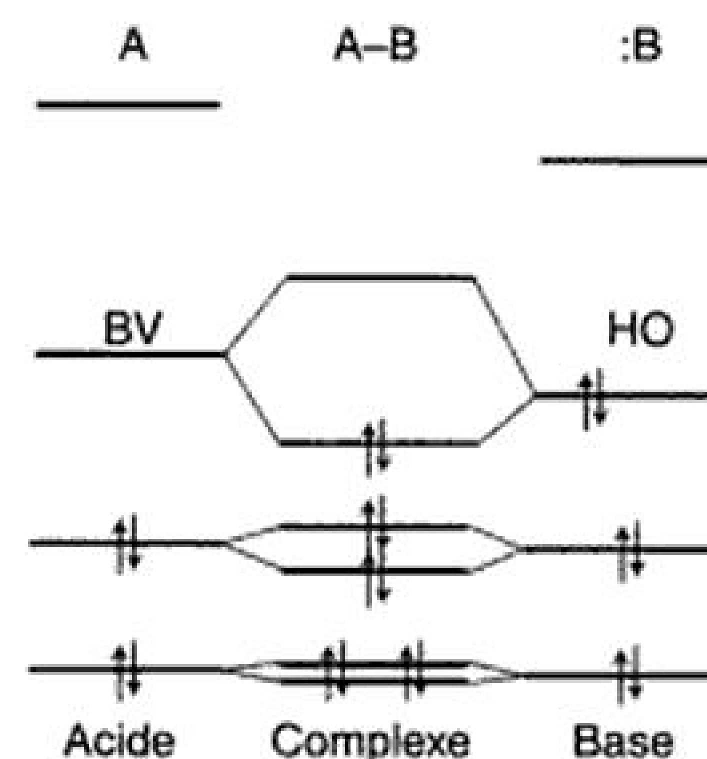
5.11 Types de réaction fondamentaux

La réaction acide-base de Lewis la plus simple en phase gazeuse est la **formation du complexe** :



En voici trois exemples :





5.11 Représentation par des orbitales moléculaires localisées de l'interaction entre les orbitales frontières lors de la formation d'un complexe entre un acide de Lewis A et une base de Lewis :B.

Ces trois réactions impliquent des acides et des bases de Lewis qui sont stables isolément en phase gazeuse ou dans des solvants qui ne forment pas de complexe avec eux. On peut donc étudier les espèces isolées (ainsi que les complexes) de façon expérimentale.

La figure 5.11 montre l'interaction des orbitales responsables de la liaison dans les complexes de Lewis. Le caractère exothermique de la formation du complexe provient du

Éléments sous droits d'auteur

fait que l'orbitale liante nouvellement formée contient deux électrons fournis par la base alors que l'orbitale antiliante nouvellement formée reste inoccupée. Il en résulte un abaissement global de l'énergie lorsque la liaison se forme.

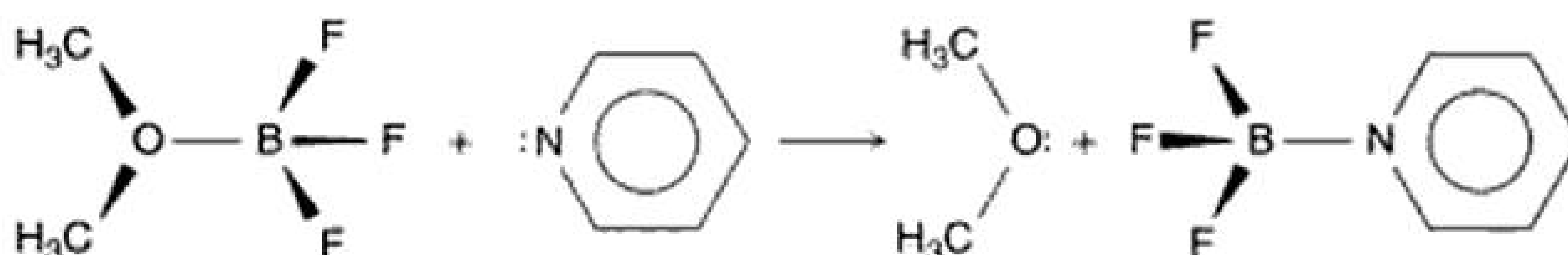
(a) Réactions de déplacement

Le **déplacement** d'une base de Lewis par une autre est une réaction de la forme



$$\mathbf{B{-}A + {:}B' \longrightarrow B{:} + A{-}B'}$$

Par exemple :

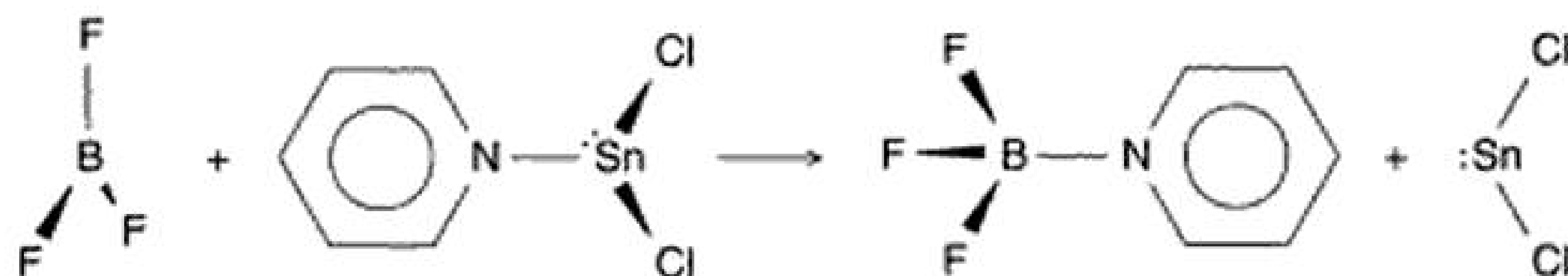


Toutes les réactions de transfert de proton de Brønsted sont de ce type, comme par exemple :



$$HS^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Dans cette réaction, la base de Lewis H_2O déplace la base de Lewis S^{2-} de son complexe avec l'acide H^+. Le déplacement d'un acide par un autre est aussi possible, comme dans la réaction



Dans le contexte des complexes des métaux *d*, une réaction de déplacement dans laquelle un ligand est expulsé du complexe et remplacé par un autre est appelée en général **réaction de substitution** (paragraphe 7.8).

> *Dans une réaction de déplacement, un acide ou une base expulse un autre acide ou une autre base d'un complexe de Lewis.*

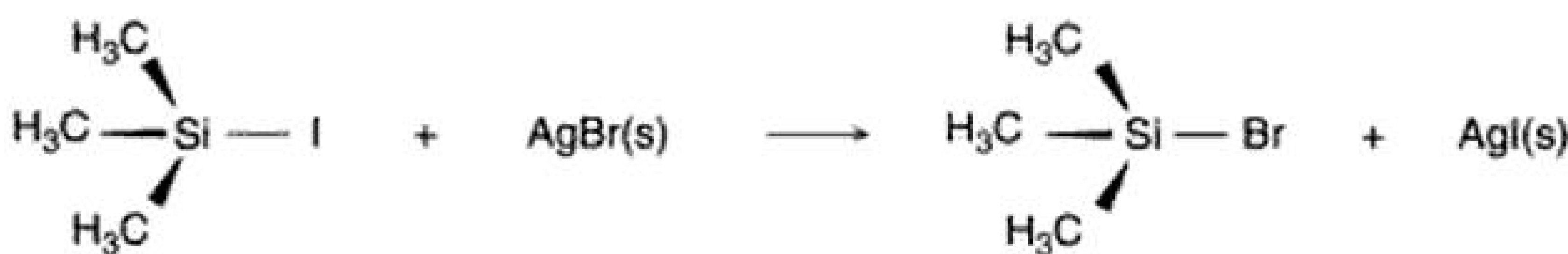
(b) Réactions de métathèse

Une **réaction de métathèse** (ou « réaction de double déplacement ») est l'échange des partenaires :[12]



$$\mathbf{A{-}B + A'{-}B' \longrightarrow A{-}B' + A'{-}B}$$

Le déplacement de la base **:B** par **:B'** est assisté par l'extraction de **:B** par l'acide A'. Par exemple :



[12] Le mot *métathèse* vient d'un terme grec qui signifie échange.

Éléments sous droits d'auteur

Ici, la base Br^- déplace I^- et l'extraction est assistée par la formation d'un réseau ionique qui incorpore l'acide Ag^+.

Une réaction de métathèse est une réaction de déplacement assistée par la formation d'un autre complexe.

5.12 Acides et bases durs et mous

Le proton (H^+) était l'accepteur de doublet électronique fondamental dans la discussion sur la force des acides et des bases de Brønsted. Pour les acides et les bases de Lewis, nous devons considérer une plus grande variété d'accepteurs et, par conséquent, un plus grand nombre de facteurs qui influencent en général les interactions entre les donneurs et les accepteurs de doublets électroniques

(a) Le classement des acides et des bases

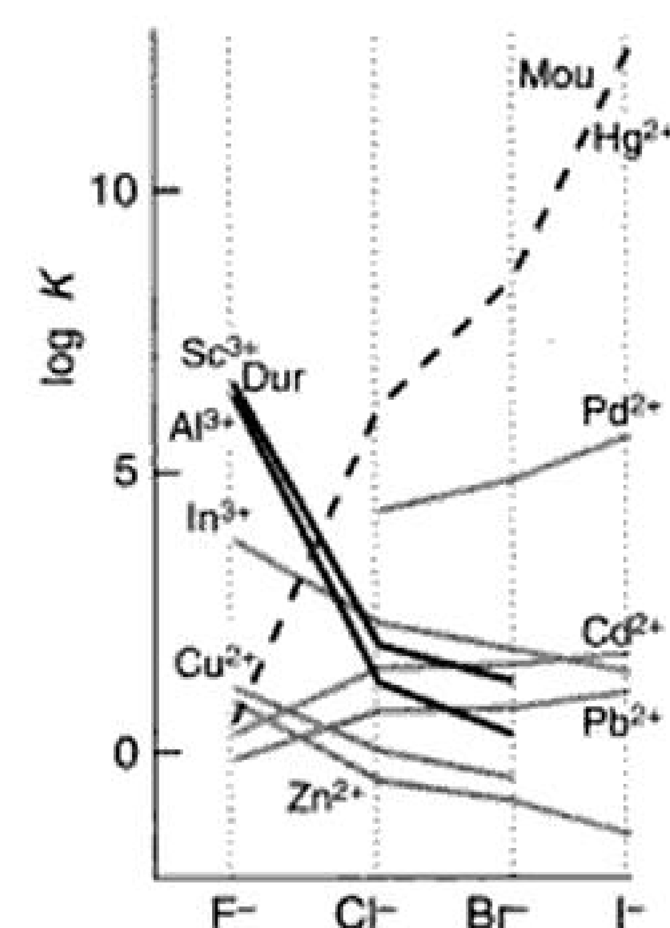
Lorsqu'on traite des interactions entre les acides et les bases de Lewis contenant des éléments de l'ensemble du tableau périodique, il s'est révélé utile de considérer au moins deux catégories de substances. Le classement des substances en acides et bases « durs » et « mous » a été introduit par R.G. Pearson ; c'est une généralisation — et une nomenclature plus évocatrice — de la distinction entre deux types de comportement qui avaient été appelées à l'origine « classe *a* » et « classe *b* » par Ahrland, Chatt et Davies.

Les deux catégories sont identifiées de façon empirique par l'ordre opposé des forces (mesurées par la constante K_f de l'équilibre de formation du complexe) avec lesquelles elles forment des complexes avec les bases halogénure :

- Les acides durs se lient dans l'ordre : $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
- Les acides mous se lient dans l'ordre : $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

La figure 5.12 montre les variations du $\boldsymbol{K_f}$ de formation du complexe avec diverses bases halogénure. Les constantes d'équilibre augmentent rapidement de F^- à I^- lorsque l'acide est Hg^{2+}, ce qui indique que Hg^{2+} est un acide mou. La variation est moins rapide mais de même sens pour Pb^{2+}, ce qui indique que cet ion est à la frontière des acides mous. La variation est de sens opposé pour Zn^{2+}, et cet ion est donc à la frontière des acides durs. La pente raide vers le bas de Al^{3+} indique qu'il est un acide dur.

Pour Al^{3+}, la force de la liaison augmente lorsque le paramètre électrostatique $\zeta = z^2/r$ de l'anion augmente, ce qui est cohérent avec le modèle de la liaison ionique. Pour Hg^{2+}, la force de la liaison augmente avec la polarisabilité de l'anion. Ces deux corrélations suggèrent que les cations acides durs forment des complexes où les simples interactions coulombiennes sont prédominantes, et que les cations acides mous forment des complexes où le caractère covalent des liaisons est important.



5.12 Variation des constantes de stabilité et classement des cations en durs, frontières et mous. Les ions frontières sont indiqués par les lignes grises et peuvent être frontières mous ou frontières durs. Ce diagramme, adapté de J. Burgess, *Metal ions in solution*, Ellis Horwood, Chichester (1988) montre qu'il y a des degrés de dureté et de mollesse.

On peut appliquer un classement similaire aux acides et aux bases moléculaires neutres. Par exemple, le phénol, un acide de Lewis, forme un complexe plus stable par liaison hydrogène avec $(C_2H_5)_2O$: qu'avec $(C_2H_5)_2S$:. Ce comportement est analogue à la préférence de Al^{3+} pour F^- plutôt que pour Cl^-. À l'inverse, l'acide de Lewis I_2 forme un complexe plus stable avec $(C_2H_5)_2S$:. Nous pouvons en conclure que le phénol est dur alors que I_2 est mou.

En général, les acides sont classés en durs ou mous selon la stabilité thermodynamique des complexes qu'ils forment, comme on l'a déjà indiqué pour les ions halogénure, ainsi que pour d'autres espèces comme ci-dessous :

- Les acides durs se lient dans l'ordre : $\mathbf{R_3P} \ll \mathbf{R_3N}$, $\mathbf{R_2S} \ll \mathbf{R_2O}$
- Les acides mous se lient dans l'ordre : $\mathbf{R_2O} \ll \mathbf{R_2S}$, $\mathbf{R_3N} \ll \mathbf{R_3P}$

Il résulte de la définition de la dureté que :

- Les acides durs ont tendance à se lier aux bases dures
- Les acides mous ont tendance à se lier aux bases molles

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 5.3 Le classement des acides et des bases de Lewis*

	Dur	Frontière	Mou
Acides	H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} SO_3, BF_3	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} SO_2, BBr_3	Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+ Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+} BH_3
Bases	F^-, OH^-, H_2O, NH_3 CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-} SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^- N_3^-, N_2 C_6H_5N, $SC\underline{N}^-$	H^-, R^-, $\underline{C}N^-$, $\underline{C}O^-$, I^- $\underline{S}CN^-$, R_3P, C_6H_6 R_2S

*L'élément souligné est le site de fixation auquel le classement se rapporte.

Lorsqu'on analyse des espèces avec ces règles en mémoire, on peut trouver le classement résumé par le tableau 5.3.

> *Les acides et les bases durs et mous sont identifiés de façon empirique par la variation de la stabilité des complexes qu'ils forment ; les acides durs ont tendance à se lier aux bases dures et les acides mous aux bases molles.*

(b) Interprétation de la dureté

La liaison entre les acides et les bases durs peut être décrite approximativement en termes d'interactions ioniques ou dipôle-dipôle. Les acides et les bases mous sont plus polarisables que les acides et les bases durs, et l'interaction acide-base a un caractère covalent plus prononcé.

Bien que le type de la liaison formée soit la raison majeure de la distinction entre les deux catégories, nous ne devons pas oublier qu'il y a d'autres contributions à l'enthalpie libre de formation du complexe et donc à la constante d'équilibre. Certaines de ces contributions sont :

1 Le réarrangement des substituants de l'acide et de la base qui peut être nécessaire pour permettre la formation du complexe.

2 La répulsion stérique entre les substituants de l'acide et de la base.

3 La compétition avec le solvant pour les réactions en solution.

Nous verrons plus loin dans ce chapitre que ces contributions supplémentaires peuvent avoir une influence importante sur le résultat d'une réaction.

> *Les interactions acide dur - base dure sont essentiellement électrostatiques ; les interactions acide mou - base molle sont essentiellement covalentes.*

(c) Conséquences chimiques de la dureté

Les concepts de dureté et de mollesse permettent de rationaliser une grande partie de la chimie inorganique. Ils sont par exemple très utiles pour choisir des conditions de préparation et pour prévoir le sens des réactions, et ils servent à prévoir le résultat des réactions de métathèse. Toutefois, ces concepts doivent toujours être utilisés en liaison avec les autres facteurs qui peuvent influencer le résultat des réactions. Cette compréhension approfondie des réactions chimiques progressera dans la suite de cet ouvrage. Pour le moment, nous limiterons la discussion à quelques exemples simples.

Le classement des molécules et des ions en acides et bases durs et mous permet de clarifier la répartition des éléments sur la terre décrite dans le chapitre 1. La tendance des acides mous à se lier aux bases molles et des acides durs à se lier aux bases dures explique certains aspects de la **classification de Goldschmidt** des éléments en quatre catégories, un schéma largement utilisé en géochimie. Deux des catégories sont les **éléments lithophiles** et les **éléments chalcophiles**. Les éléments lithophiles, que l'on trouve surtout dans la croûte terrestre (la lithosphère) sous forme de minéraux silicatés,

Éléments sous droits d'auteur

comprennent le lithium, le magnésium, le titane, l'aluminium et le chrome (sous forme de cations). Ces cations sont durs, et on les trouve associés à la base dure O^{2-}. D'autre part, les éléments chalcophiles se trouvent souvent combinés aux minéraux sulfurés (et séléniés ou tellurés) et comprennent le cadmium, le plomb, l'antimoine et le bismuth. Ces éléments (sous forme de cations) sont mous, et on les trouve associés avec la base molle S^{2-} (ou Se^{2-} ou Te^{2-}). Les cations zinc sont à la limite des acides durs, mais plus mous que Al^{3+} et Cr^{3+}, et on trouve souvent le zinc sous forme de sulfure.

Exemple 5.7 Expliquer la classification de Goldschmidt

Les minerais courants de nickel et de cuivre sont des sulfures. En revanche, l'aluminium est extrait de son oxyde et le calcium de son carbonate. Ces observations peuvent-elles s'expliquer par la dureté ?

Réponse D'après le tableau 5.3, nous savons que O^{2-} et CO_3^{2-} sont des bases dures ; S^{2-} est une base molle. Le tableau montre aussi que les cations Ni^{2+} et Cu^{2+} sont des acides nettement plus mous que Al^{3+} ou Ca^{2+}. La règle dur-dur et mou-mou explique donc les observations.

Autotest 5.7 Parmi les métaux cadmium, rubidium, chrome, plomb, strontium et palladium, lesquels peut-on s'attendre à trouver dans les minéraux sous forme d'aluminosilicates, et lesquels sous forme de sulfures ?

Ces considérations permettent aussi de systématiser de nombreuses réactions dans les solides et dans les solutions de sels fondus. Ces réactions impliquent souvent le transfert d'un anion basique (typiquement O^{2-}, S^{2-} ou Cl^-) d'un centre acide cationique à un autre. Par exemple, la réaction de CaO avec SiO_2 pour donner le sel de Ca^{2+} du polyanion $[SiO_3^{2-}]_n$ peut être considérée comme le transfert de la base O^{2-} de l'acide faible Ca^{2+} à l'acide plus fort « Si^{4+} ». Cette réaction est un modèle de la formation du laitier, qu'on utilise pour enlever les silicates de la phase de fer fondu pendant la réduction des minerais de fer dans le haut-fourneau, et le laitier flottant sur le fer est un microcosme de la division de la Terre en noyau/manteau/croûte. Des réactions entre solides et sels fondus sont aussi à l'œuvre dans la formation des verres et des céramiques. Dans ces réactions, des oxydes ou des hydroxydes de métaux alcalins transfèrent un ion basique O^{2-} au centre silicate acide.

Les anions polyatomiques peuvent contenir des anions de duretés différentes. Par exemple, l'ion SCN^- est une base grâce aussi bien à l'atome N dur qu'à l'atome S mou. Cet ion se lie par N à l'atome Si dur. Mais avec un acide mou comme un ion métallique à un faible degré d'oxydation, l'ion se lie par S. Le platine(II), par exemple, forme des liaisons Pt—SCN dans le complexe $[Pt(SCN)_4]^{2-}$.

Les interactions dur-dur et mou-mou permettent de systématiser la formation des complexes, mais elles doivent être examinées à la lumière d'autres influences éventuelles sur la liaison.

5.13 Paramètres thermodynamiques de l'acidité

Une alternative importante au classement dur-mou des acides et des bases utilise une approche où les effets électroniques, structuraux et stériques sont mis sous la forme d'un petit ensemble de paramètres. Un exemple caractéristique de cette approche paramètre les enthalpies standard de réaction de la formation des complexes :



$$A(g) + :B(g) \longrightarrow A\text{—}B(g) \qquad \Delta_r H^\circ(A\text{—}B)$$

On a montré que les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ pour les réactions de ce type peuvent être données par l'**équation de Drago-Wayland** :

$$-\Delta_r H^\circ(A\text{—}B) / (\text{kJ mol}^{-1}) = E_A E_B + C_A C_B \qquad (12)$$

Les paramètres E et C ont été introduits dans l'idée qu'ils représentaient respectivement les facteurs « électrostatique » et « covalent », mais ils doivent en fait contenir tous les

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 5.4 Paramètres de Drago-Wayland pour quelques acides et quelques bases.*

	E	C
Acides		
Pentachlorure d'antimoine	15,1	10,5
Trifluorure de bore	20,2	3,31
Iode	2,05	2,05
Monochlorure d'iode	10,4	1,70
Phénol	8,86	0,90
Dioxyde de soufre	1,88	1,65
Trichlorométhane	6,18	0,32
Triméthylbore	12,6	3,48
Bases		
Acétone	2,02	4,67
Ammoniac	2,78	7,08
Benzène	0,57	1,21
Sulfure de diméthyle	0,70	15,26
Diméthylsulfoxyde	2,76	5,83
Méthylamine	2,66	12,00
p-Dioxanne	2,23	4,87
Pyridine	2,39	13,10
Triméthylphosphine	17,2	13,40

*Les paramètres E et C sont souvent reportés pour donner ΔH en kcal.mol^{-1} ; nous les avons multipliés par $\sqrt{(4,184)}$ pour obtenir ΔH en kJ.mol^{-1}.

facteurs à l'exception de la solvatation. Les composés dont les paramètres sont donnés dans le tableau 5.4 satisfont à l'équation avec une erreur inférieure à **±3 kJ.mol^{-1}**, comme c'est le cas d'un beaucoup plus grand nombre d'exemples dans les publications originales.[13]

L'équation de Drago-Wayland est très efficace et très utile. Non seulement elle donne les enthalpies de formation de plus de **1500** complexes, mais ces enthalpies peuvent être combinées pour calculer les enthalpies des réactions de déplacement et de métathèse. En outre, cette équation est très utile pour les réactions des acides et des bases dans des solvants apolaires non coordinants, et aussi en phase gazeuse. La limitation majeure vient du fait que l'équation est limitée aux substances qu'on peut étudier commodément en phase gazeuse ou dans des solvants non coordinants ; elle est donc limitée essentiellement aux molécules neutres.

Les enthalpies standard de formation des complexes sont données par les paramètres E et C de l'équation de Drago-Wayland qui reflète, en partie, les contributions ionique et covalente à la liaison des complexes.

5.14 Solvants acides et basiques

La plupart des solvants sont des accepteurs ou des donneurs de doublets électroniques, et sont donc des acides ou des bases de Lewis. Les conséquences chimiques de l'acidité et de la basicité des solvants sont considérables, parce qu'elles permettent d'expliquer les différences entre les réactions dans les milieux aqueux et les réactions dans les milieux non aqueux (voir la Boîte 5.1). Il en résulte qu'il se produit souvent une réaction de déplacement lorsqu'un soluté se dissout dans un solvant, et que les réactions ultérieures de la solution sont aussi généralement des déplacements ou des métathèses. Par exemple, lorsque le pentafluorure d'antimoine se dissout dans le trifluorure de brome, il se produit la réaction de déplacement :

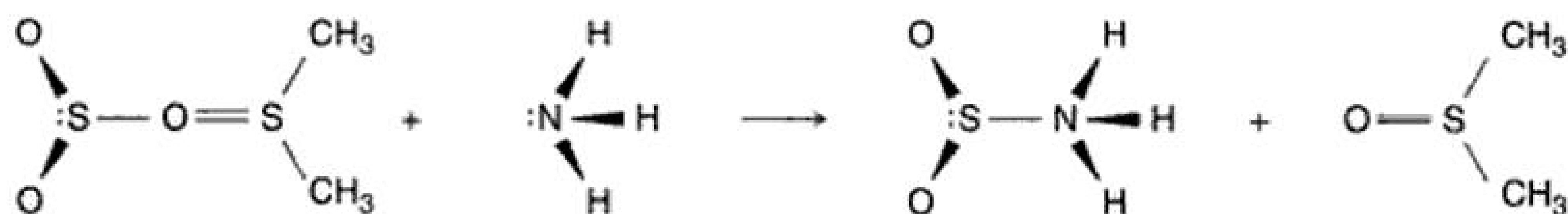


$$SbF_5 + BrF_3(l) \longrightarrow [BrF_2]^+ + [SbF_6]^-$$

Lors de la réaction, l'acide fort SbF_5 arrache un F^- à BrF_3. Un exemple plus connu de la participation du solvant à une réaction se trouve dans la théorie de Brønsted. Dans cette théorie, on considère toujours que l'acide $[H^+]$ est complexé par le solvant, pour donner H_3O^+ si le solvant est l'eau, et les réactions sont traitées comme le transfert de l'acide, le proton, d'une molécule basique de solvant à une autre base. Parmi les solvants courants, seuls les hydrocarbures saturés ne présentent aucun caractère acide ou basique significatif.

(a) Solvants basiques

Les solvants ayant un caractère de base de Lewis sont courants. La plupart des solvants polaires connus, comme l'eau, les alcools, les éthers, les amines, le diméthylsulfoxyde (DMSO, $(CH_3)_2SO$), la diméthylformamide (DMF, $(CH_3)_2NCHO$) et l'acétonitrile (CH_3CN) sont des bases de Lewis dures. Le diméthylsulfoxyde est un exemple intéressant de solvant dur à cause de son atome donneur O et mou à cause de son atome donneur S. Les réactions des acides et des bases dans ces solvants sont en général des déplacements :



Les solvants basiques sont courants ; ils peuvent former des complexes avec le soluté et participer à des réactions de déplacement.

[13] Une bonne source pour les paramètres E et C est R.S. Drago, N. Wong, C. Bilgrien et C. Vogel, *Inorg. Chem.* **26**, 9 (1987). Pour des extensions de ces concepts, voir R.S. Drago, *Applications of electrostatic models in chemistry*. Surfside Scientific Publications, Gainesville (1996).

Éléments sous droits d'auteur

Boîte 5.1 Quelques solvants non aqueux utiles

Le tétrahydrofuranne, THF (**B1**), un éther cyclique apolaire qui bout à **66°C**, est un bon exemple de solvant non aqueux très utilisé en synthèse. Ce solvant, qui est une base faible dure, peut être aisément séché et désoxygéné par distillation sur fil de sodium sous atmosphère d'azote. Après l'avoir utilisé en synthèse (la préparation de composés sensibles à l'air, par exemple), on l'élimine facilement par chauffage du mélange réactionnel sous pression réduite. Pour ces raisons, il est l'un des solvants les plus utilisés pour la synthèse des composés organométalliques. La basicité de Lewis de l'atome O est parfois importante, parce qu'il peut se coordiner aux cations. Par exemple, la préparation de métaux carbonyle substitués [**M** $(CO)_5$**L**] (**L** = Phosphine, amine, etc.] peut être réalisée par photolyse de [**M** $(CO)_6$] dans le THF pour donner [**M** $(CO)_5$(thf)] et du monoxyde de carbone. Cet intermédiaire peut réagir ensuite avec le ligand entrant **L**. L'acétonitrile CH_3CN et le diméthylsulfoxyde $(CH_3)_2SO$ (DMSO) sont aussi des solvants polaires aprotiques très utiles pour les substances inorganiques.

L'ammoniac est une base dure forte ; cette propriété est très importante pour son aptitude à se coordiner aux acides du bloc *d* et aux protons. Il ne faut pas oublier que, bien qu'on considère habituellement que l'ammoniac est une base, ses propres protons peuvent se comporter comme des centres d'acidité de Lewis dans la mesure où ils peuvent participer à des liaisons hydrogène. L'ammoniac liquide (Eb = **–33°C**) est aisément exploité comme solvant en utilisant un vase de Dewar. Malgré sa permittivité relative un peu inférieure (ϵ_r = **22**) à celle de l'eau, de nombreux sels de métaux alcalins ayant de gros anions sont raisonnablement solubles dans l'ammoniac liquide. Les composés organiques sont souvent plus solubles dans l'ammoniac liquide que dans l'eau.

L'une des réactions les plus remarquables dans l'ammoniac liquide résulte de la dissolution des métaux alcalins. Ces solutions sont des réducteurs puissants. Les spectres de résonance paramagnétique électronique montrent qu'elles contiennent des électrons célibataires. La couleur bleue caractéristique de ces solutions résulte d'une absorption optique très large dans le proche IR, avec un maximum au voisinage de **1500 nm**. Le métal s'ionise dans la solution d'ammoniac pour donner des « électrons solvatés » :

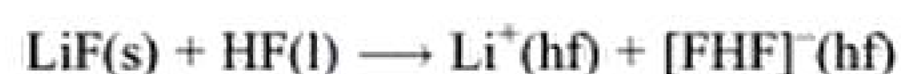


$$Na(s) + NH_3(l) \longrightarrow Na^+(am) + e^-(am)$$

où « am » indique la dissolution dans l'ammoniac. Les solutions bleues se conservent longtemps à basse température mais se décomposent lentement pour donner de l'hydrogène et de l'amidure de sodium $NaNH_2$. L'exploitation des solutions bleues pour obtenir des composés appelés « électrures » est discutée au paragraphe 9.5.

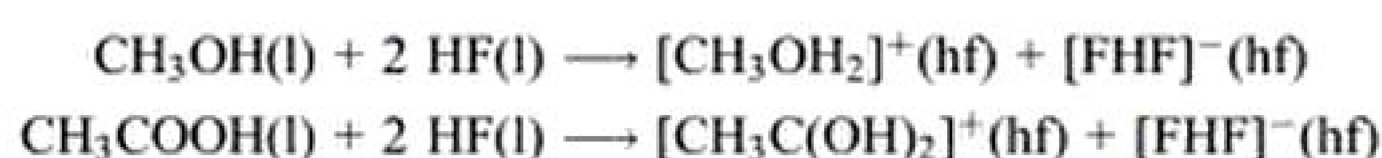
Le fluorure d'hydrogène liquide (Eb = **19,5°C**) est un solvant acide fort au sens de Brønsted et sa permittivité relative est comparable à celle de l'eau. C'est un bon solvant des composés ioniques. Toutefois, comme il est à la fois très réactif et très toxique, il présente des problèmes de manipulation, en particulier parce qu'il attaque le verre. En pratique, le fluorure d'hydrogène est contenu dans des récipients en polytétrafluoroéthylène ou en polychlorotrifluoroéthylène.

Bien que la base conjuguée de HF soit formellement F^-, l'aptitude de HF à former de fortes liaisons hydrogène avec F^- conduit à considérer que la base conjuguée est plutôt l'ion bifluorure FHF^-. De nombreux fluorures sont solubles dans le fluorure d'hydrogène à cause de la formation de cet ion ; par exemple :



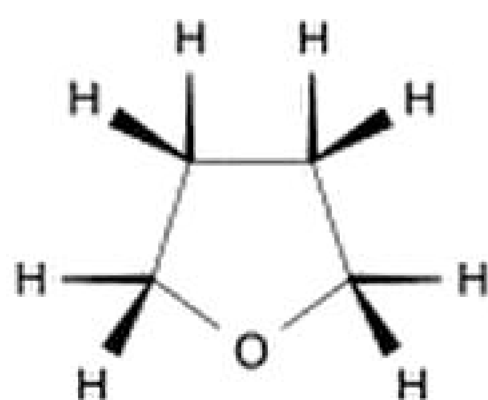
$$LiF(s) + HF(l) \longrightarrow Li^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$

où « hf » indique la dissolution dans le fluorure d'hydrogène. Comme HF est acide, une protonation du soluté accompagne habituellement la formation de l'ion bifluorure :



$$CH_3OH(l) + 2\ HF(l) \longrightarrow [CH_3OH_2]^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$
$$CH_3COOH(l) + 2\ HF(l) \longrightarrow [CH_3C(OH)_2]^+(hf) + [FHF]^-(hf)$$

La deuxième réaction est étonnante car l'acide acétique, qui est acide dans l'eau, se comporte ici comme une base.



B1 Tétrahydrofuranne

Pour en savoir plus

W.L. Jolly, *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. Waveland Press, Prospect Heights (1991).

J.J. Lagowski (éd.), *The chemistry of nonaqueous solvents*, Vol. 1-5. Academic Press, New-York (1966-78).

Éléments sous droits d'auteur

Exemple 5.8 Expliquer des propriétés par la basicité de Lewis des solvants

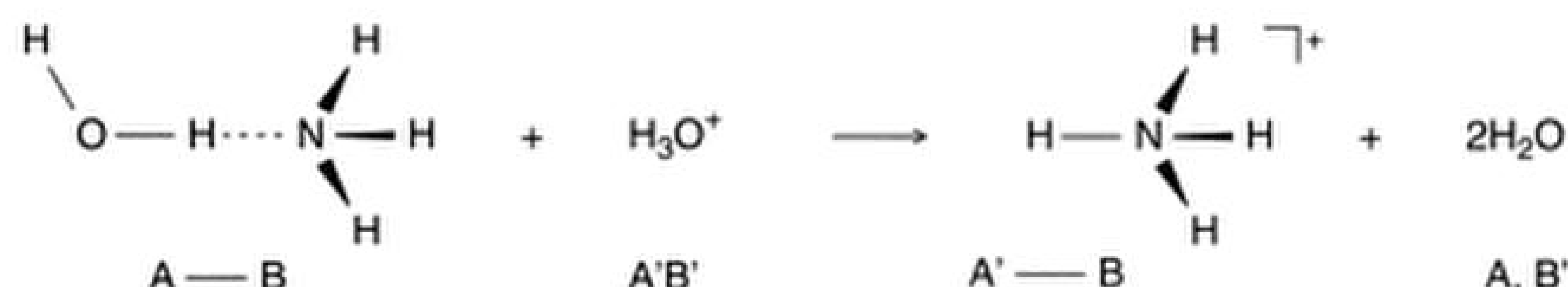
Le perchlorate d'argent $AgClO_4$ est nettement plus soluble dans le benzène que dans les alcanes. Expliquez cette observation en fonction des propriétés acide-base de Lewis.

Réponse Les électrons π du benzène, une base molle, sont disponibles pour former un complexe avec les orbitales vides du cation Ag^+, un acide mou (rappelez-vous 19). L'espèce $[Ag{-}C_6H_6]^+$ est le complexe de l'acide Ag^+ avec les électrons π de la base faible benzène.

Autotest 5.8 On utilise souvent au laboratoire le trifluorure de bore BF_3, un acide dur, en solution dans l'éther diéthylique $(C_2H_5)_2O$, une base dure. Dessinez la structure du complexe qui résulte de la dissolution de $BF_3(g)$ dans $(C_2H_5)_2O(l)$.

(b) Solvants acides et neutres

La liaison hydrogène peut être considérée comme un exemple de la formation d'un complexe. La « réaction » se produit entre **A**–H (l'acide de Lewis) et **:B** (la base de Lewis) et donne le complexe noté conventionnellement **A**–H···**B**. Par conséquent, on peut considérer que de nombreux solutés qui forment des liaisons hydrogène avec le solvant se dissolvent grâce la formation d'un complexe. De ce point de vue, une molécule acide du solvant est déplacée lorsque le transfert de proton se produit :



SO_2 liquide est un bon solvant acide mou pour dissoudre la base molle benzène. Les hydrocarbures insaturés peuvent réagir comme des acides ou des bases en utilisant leurs orbitales π ou π^* comme orbitales frontières. Des alcanes ayant des substituants électronégatifs, comme les haloalcanes (p. ex. $CHCl_3$), ont un atome d'hydrogène nettement acide.

La formation d'une liaison hydrogène est un exemple de formation d'un complexe de Lewis. D'autres solvants peuvent aussi présenter un caractère d'acide de Lewis.

(c) Paramètres du solvant

Une mesure quantitative de la basicité d'un solvant est fournie par l'enthalpie de réaction de la formation d'un complexe entre le solvant et un acide de référence. V. Gutman a choisi l'acide de Lewis fort $SbCl_5$ dans le 1,2-dichloroéthane pour jouer ce rôle de référence, la réaction concernée étant :



$$SbCl_5 + \mathbf{:B} \longrightarrow Cl_5Sb{-}\mathbf{B} \qquad \Delta_r H^\circ$$

L'opposé de $\Delta_r H^\circ/(\mathbf{kcal.mol^{-1}})$ (on utilise les kilocalories pour des raisons historiques) est le **nombre donneur** du solvant. Quelques valeurs représentatives sont rassemblées dans le tableau 5.5 : plus le nombre donneur est élevé, plus la base de Lewis est forte.

On a introduit un paramètre analogue, le **nombre accepteur**, pour mesurer l'acidité d'un solvant. Dans ce cas, on utilise l'oxyde de triéthylphosphine $(C_2H_5)_3PO$**:** comme base de référence, et on mesure le déplacement chimique en RMN de ^{31}P pour la base dissoute dans le solvant pur. Le zéro de l'échelle est donné par le déplacement chimique dans l'hexane et la valeur **100** est attribuée à $SbCl_5$. Sur cette base arbitraire, on obtient des nombres du même ordre de grandeur que les nombres donneurs (tableau 5.5). Comme pour les nombres donneurs, plus le nombre accepteur est élevé, plus l'acide de Lewis est fort.

On utilise parfois les nombres donneurs et les nombres accepteurs pour indiquer respectivement les forces des bases et des acides. Plus le nombre donneur ou accepteur est élevé, plus la base ou l'acide est fort.

Éléments sous droits d'auteur

Tableau 5.5 Nombres donneurs (N.D.) et accepteurs (N.A.) et permittivités relatives (constantes diélectriques ε_r) à 25°C.

Solvant	N.D.	N.A.	ε_r
Acide acétique		52,9	6,2
Acétone	17,0	12,5	20,7
Benzène	0,1	8,2	2,3
Tétrachlorure de carbone		8,6	2,2
Éther diéthylique	19,2	3,9	4,3
Diméthylsulfoxyde	29,8	19,3	45
Éthanol	19,0	37,1	24,3
Pyridine	33,1	14,2	12,3
Tétrahydrofuranne	20,0	8,0	7,3
Eau	18	54,8	81,7

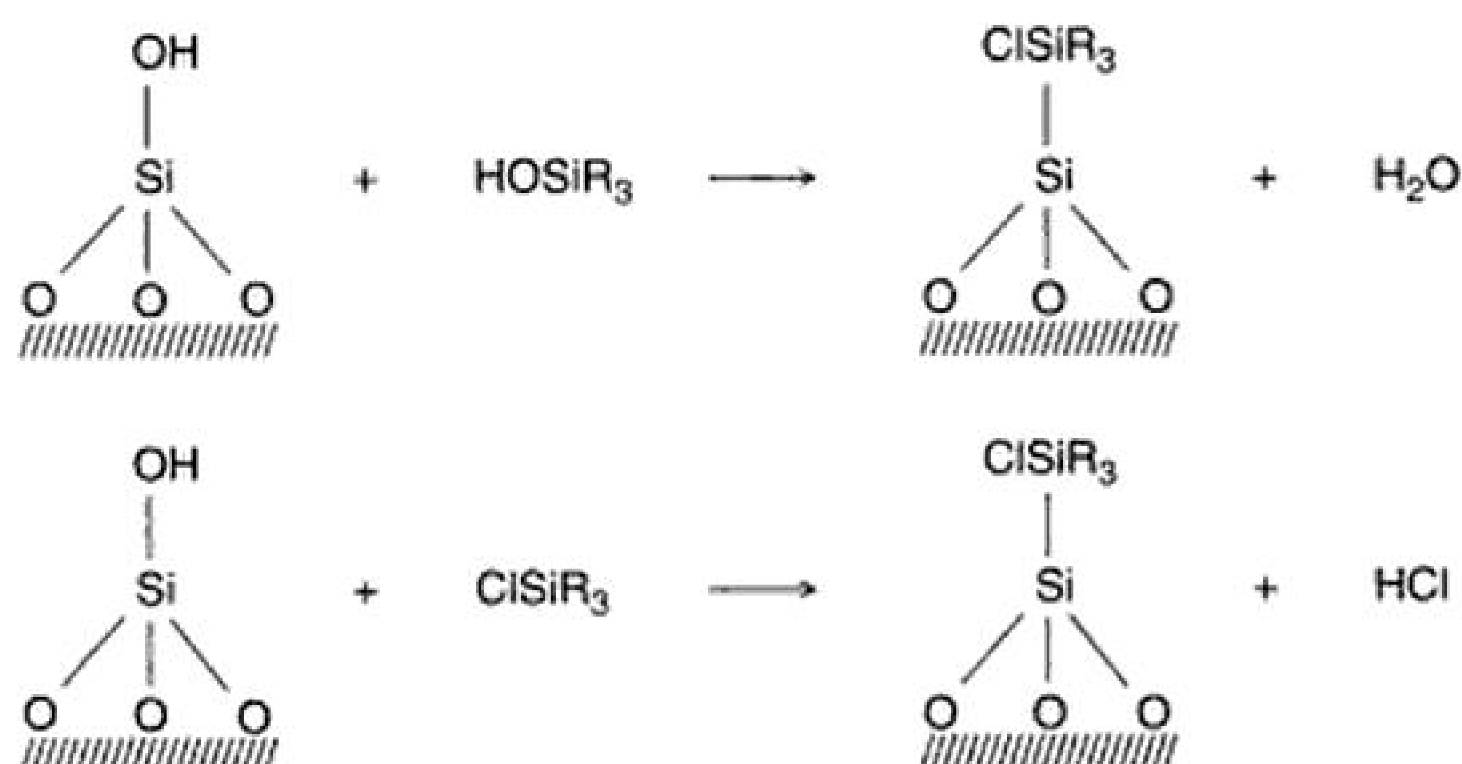
Source : V. Gutmann, *Coordination Chemistry in nonaqueous solutions*. Springer-Verlag. Berlin (1968).

Réactions acide-base hétérogènes

Certaines des réactions les plus importantes qui mettent en jeu l'acidité de Lewis et de Brønsted des composés inorganiques se produisent sur des surfaces solides. Par exemple, les **acides de surface**, qui sont des solides de très grande surface comportant des sites acides de Lewis, sont utilisés comme catalyseurs dans l'industrie pétrochimique pour l'interconversion des hydrocarbures. Les surfaces de nombreux matériaux qui interviennent dans la chimie des sols et des eaux naturelles comportent également des sites acides de Lewis et de Brønsted.[14]

Les surfaces de silice ne comportent pas vraiment des sites acides de Lewis, parce que des groupements –OH restent obstinément fixés à la surface des dérivés de SiO_2 ; il en résulte que l'acidité de Brønsted est prédominante. L'acidité de Brønsted des surfaces de silice elles-mêmes n'est que modérée (et comparable à celle de l'acide acétique). Toutefois, comme nous l'avons déjà remarqué, les aluminosilicates présentent une forte acidité de Brønsted. Lorsqu'on élimine les groupements OH de la surface par traitement thermique, la surface des aluminosilicates présente des sites acides de Lewis forts.

Des réactions de surface réalisées grâce aux sites acides de Brønsted des gels de silice sont utilisées pour préparer de fines couches de groupements organiques très divers par des réactions de modification de surface comme :



On peut ainsi modifier la surface des gels de silice pour qu'ils aient des affinités pour des catégories déterminées de molécules. Ce procédé élargit considérablement la gamme des phases stationnaires utilisables en chromatographie. On peut modifier ainsi les groupements O–H de surface du verre, et on utilise parfois au laboratoire de la verrerie traitée de cette façon lorsqu'on étudie des composés sensibles aux protons.

Les surfaces de nombreux matériaux et minéraux catalytiques possèdent des sites acides de Brønsted et de Lewis.

[14] On trouvera un exposé intéressant dans G. Sposito, *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press (1984).

Éléments sous droits d'auteur

Pour en savoir plus

R.P. Bell, *The proton in chemistry.* Cornell University Press, Ithaca (1973). Une discussion classique sur l'acidité de Brønsted, avec de nombreux exemples tirés de la chimie organique.

C.F. Bates, Jr et R.E. Messmer, *The hydrolysis of cations.* Wiley-Interscience, New-York (1976). Un exposé sur les acidités et la polymérisation des ions aqua.

J. Burgess, *Ions in solution.* Ellis Horwood, Chichester, UK (1988). Un exposé facile à lire sur la solvatation des ions avec une introduction à l'acidité et à la polymérisation.

W. Stumm et J.J. Morgan, *Aquatic chemistry.* Wiley-Interscience, New-York (1996). Le texte fondamental sur la chimie des eaux naturelles.

Voici deux exposés généraux sur les acides et les bases de Lewis :

R.S. Drago et N.A. Matwiyoff, *Acids and bases.* Heath, Boston (1968).

W.B. Jensen, *The Lewis acid-base concepts.* Wiley, New-York (1980).

et des ouvrages plus spécialisés :

R.G. Pearson, dans *Survey of progress in chemistry* (éd. A. Scott), Vol. 1, Chapitre 1. Academic Press, New-York (1969). C'est un exposé sur le classement dur-mou par l'inventeur de cette terminologie.

V. Gutmann, *Coordination chemistry in nonaqueous solution.* Springer-Verlag, Berlin (1968). Cette monographie analyse en détail le rôle des solvants.

Exercices

5.1 Indiquez sur un schéma des blocs *s* et *p* du tableau périodique les éléments qui forment (a) des oxydes fortement acides et (b) des oxydes fortement basiques, et (c) indiquez les régions où le caractère amphotère est courant.

5.2 Identifiez les bases conjuguées des acides suivants : $[Co(NH_3)_5(OH)_2]^{3+}$, HSO_4^-, CH_3OH, $H_2PO_4^-$, $Si(OH)_4$, HS^-.

5.3 Identifiez les acides conjugués des bases C_5H_5N (pyridine), HPO_4^{2-}, O^{2-}, CH_3COOH, $[Co(CO)_4]^-$, CN^-.

5.4 Classez les bases HS^-, F^-, I^- et NH_2^- par ordre d'affinité croissante pour le proton.

5.5 À l'aide de la figure 5.2 (en tenant compte du nivellement par le solvant), identifiez les bases des listes ci-dessous qui sont (a) trop fortes pour être étudiées expérimentalement ; (b) trop faibles pour être étudiées expérimentalement ; ou (c) dont on peut mesurer directement la basicité.

(i) CO_3^{2-}, O^{2-}, ClO_4^- et NO_3^- dans l'eau

(ii) HSO_4^-, NO_3^-, ClO_4^- dans H_2SO_4

5.6 Les valeurs des pK_a en solution aqueuse de HOCN, H_2NCN et CH_3CN sont respectivement 4, 10,5 et 20 (estimées). Expliquez la variation pour ces dérivés -CN d'acides binaires et comparez-les à H_2O, NH_3 et CH_4. -CN est-il électrodonneur ou électroaccepteur ?

5.7 Le pK_a de $HAsO_4^{2-}$ est 11,6. Cette valeur est-elle compatible avec les deux règles de Pauling ?

5.8 Dessinez les structures et indiquez les charges des tétraoxoanions de X = Si, P, S et Cl. Résumez et expliquez l'ordre des pK_a de leurs acides conjugués.

5.9 Quel est l'acide le plus fort des couples suivants ? Expliquez votre choix. (a) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ ou $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, (b) $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ ou $[Ga(OH_2)_6]^{3+}$, (c) $Si(OH)_4$ ou $Ge(OH)_4$, (d) $HClO_4$ ou $HClO_3$, (e) H_2CrO_4 ou $HMnO_4$, (f) H_3PO_4 ou H_2SO_4 ?

5.10 Classez ces acides du plus acide au plus basique, en passant par les amphotères : Al_2O_3, B_2O_3, BaO, CO_2, Cl_2O_7, SO_3.

5.11 Classez les acides HSO_4^-, H_3O^+, H_4SiO_4, CH_3GeH_3, NH_3, HSO_3F par force croissante.

5.12 Les ions Na^+ et Ag^+ ont des rayons similaires. Quel ion aqua est l'acide le plus fort ? Pourquoi ?

5.13 Parmi les éléments ci-dessous, quels sont ceux qui forment des polyanions oxygénés et quels sont ceux qui forment des polycations oxygénés ? Al, As, Cu, Mo, Si, B, Ti.

5.14 Si un couple de cations aqua forme un pont M–O–M avec élimination d'eau, quelle est la règle générale pour la variation de charge par atome M de l'ion ?

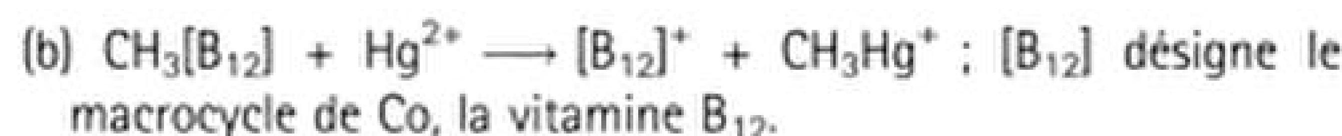
5.15 Écrivez l'équation équilibrée de la formation de $P_2O_7^{4-}$ à partir de PO_4^{3-}. Écrivez l'équation équilibrée de la dimérisation du complexe $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ qui donne $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$.

5.16 Écrivez l'équation équilibrée de la réaction principale qui se produit lorsqu'on mélange en solution aqueuse (a) H_3PO_4 et Na_2HPO_4 ; (b) CO_2 et $CaCO_3$.

5.17 Schématisez le bloc *p* du tableau périodique. Identifiez les éléments qui forment des acides de Lewis dans un de leurs degrés d'oxydation et donnez la formule d'un acide de Lewis représentatif pour chacun de ces éléments.

5.18 Dans chacun des processus ci-dessous, identifiez les acides et les bases impliqués et indiquez si le processus est la formation d'un complexe ou une réaction de déplacement. Identifiez les espèces qui présentent à la fois une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis.


(a) $SO_3 + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + H^+$


(b) $CH_3[B_{12}] + Hg^{2+} \longrightarrow [B_{12}]^+ + CH_3Hg^+$; $[B_{12}]$ désigne le macrocycle de Co, la vitamine B_{12}.


(c) $KCl + SnCl_2 \longrightarrow K^+ + [SnCl_3]^-$


(d) $AsF_3(g) + SbF_5(l) \longrightarrow [AsF_2]^+[SbF_6]^-(s)$

Éléments sous droits d'auteur

(e) L'éthanol se dissout dans la pyridine pour donner une solution non conductrice.

5.19 Choisissez dans chaque ligne le composé qui a la caractéristique indiquée et donnez les raisons de votre choix.

(a) L'acide de Lewis le plus fort :

BF_3 BCl_3 BBr_3

$BeCl_2$ BCl_3

$B(n\text{-}Bu)_3$ $B(t\text{-}Bu)_3$

(b) le plus basique par rapport à $B(CH_3)_3$:

Me_3N Et_3N

$2\text{-}CH_3C_5H_4N$ $4\text{-}CH_3C_5H_4N$

5.20 En utilisant le concept dur-mou, pour laquelle de ces réactions peut-on prévoir une constante d'équilibre supérieure à 1 ? Sauf indication contraire, supposez que les réactions ont lieu en phase gazeuse ou en solution d'hydrocarbure et à 25°C.

(a) $R_3PBBr_3 + R_3NBF_3 \rightleftharpoons R_3PBF_3 + R_3NBBr_3$

(b) $SO_2 + (C_6H_5)_3PHOC(CH_3)_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3PSO_2 + HOC(CH_3)_3$

(c) $CH_3HgI + HCl \rightleftharpoons CH_3HgCl + HI$

(d) $[AgCl_2]^-(aq) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-(aq) + 2Cl^-(aq)$

5.21 La molécule $(CH_3)_2N{-}PF_2$ possède deux atomes basiques, P et N. L'un se fixe à B dans un complexe avec BH_3, l'autre se fixe à B dans un complexe avec BF_3. Précisez dans chaque cas l'atome lié à B et expliquez votre choix.

5.22 Les enthalpies de réaction du triméthylbore avec NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ et $(CH_3)_3N$ sont respectivement −58, −74, −81 et −74 kJ.mol^{-1}. Pourquoi la triméthylamine est-elle aberrante ?

5.23 Avec l'aide du tableau des valeurs de E et de C, discutez les basicités relatives dans (a) l'acétone et le diméthylsulfoxyde, (b) le sulfure de diméthyle et le diméthylsulfoxyde. Commentez l'ambiguïté possible pour le DMSO.

5.24 Donnez l'équation de la dissolution du verre SiO_2 par HF et interprétez la réaction selon les concepts acide-base de Lewis et de Brønsted.

5.25 Le sulfure d'aluminium Al_2S_3 exhale la mauvaise odeur caractéristique du sulfure d'hydrogène lorsqu'il est mouillé. Écrivez l'équation équilibrée de cette réaction et discutez-la en termes d'acido-basicité.

5.26 Décrivez les propriétés du solvant qui devraient (a) favoriser le déplacement de Cl^- par I^- d'un centre acide, (b) favoriser la basicité de R_3As par rapport à R_3N, (c) favoriser l'acidité de Ag^+ par rapport à Al^{3+}, (d) faciliter la réaction $2FeCl_3 + ZnCl_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2[FeCl_4]^-$. Suggérez pour chaque cas un solvant adapté.

5.27 Pourquoi utilise-t-on des solvants fortement acides (p.ex. SbF_5/HSO_3F) pour préparer des cations comme I_2^+ et Se_8^+, alors que des solvants fortement basiques sont nécessaires pour stabiliser les espèces anioniques comme S_4^{2-} et Pb_9^{4-} ?

5.28 La catalyse de l'acylation du benzène par l'acide de Lewis $AlCl_3$ a été décrite au paragraphe 5.8. Proposez un mécanisme pour la catalyse d'une réaction semblable par une surface d'alumine.

5.29 Utilisez les concepts acide-base pour commentez le fait que le seul minerai important du mercure soit le cinabre HgS alors que le zinc se trouve dans la nature sous forme de sulfures, de silicates, de carbonates et d'oxydes.

5.30 Écrivez des équations acido-basiques de Brønsted équilibrées pour la dissolution des composés suivants dans le fluorure d'hydrogène liquide : (a) CH_3CH_2OH, (b) NH_3, (c) C_6H_5COOH.

5.31 La dissolution des silicates dans HF est-elle une réaction acide-base de Lewis, une réaction acide-base de Brønsted, ou les deux ?

5.32 On trouve les éléments du bloc *f* sous forme de lithophiles M (III) dans les minéraux silicatés. Qu'est-ce que cela indique sur leur dureté ?

5.33 Considérez la réaction de formation des métasilicates à partir des carbonates :



$$n\text{CaCO}_3(s) + n\text{SiO}_2(s) \longrightarrow [\text{CaSiO}_3]_n + n\text{CO}_2(g)$$

De CO_2 ou SiO_2, quel est l'acide le plus fort ?

5.34 Les minerais de titane, de tantale et de niobium peuvent être mis en solution au voisinage de 800°C en utilisant du disulfate de sodium. Une version simplifiée de cette réaction s'écrit :



$$TiO_2 + Na_2S_2O_7 \longrightarrow Na_2SO_4 + TiO(SO_4)$$

Identifiez les acides et les bases.

5.35 Dessinez les formes de AsF_5 et de son complexe avec F^- (utilisez VSEPR si nécessaire) et identifiez leurs groupes ponctuels. Quels sont les groupes ponctuels de X_3BNH_3 et de Al_2Cl_6 ?

Problèmes

5.1 En chimie analytique, un truc standard pour améliorer la détection du point d'équivalence dans les titrages des bases faibles par des acides forts consiste à utiliser l'acide acétique comme solvant. Expliquez les bases de cette approche.

5.2 En phase gazeuse, la force basique des amines augmente régulièrement dans la série $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$. Considérez le rôle des effets stériques et du caractère électrodonneur de CH_3 dans la détermination de cet ordre. En solution aqueuse, on observe l'ordre inverse. Quel est vraisemblablement l'effet de solvatation responsable de cette inversion ?

5.3 L'hydroxoacide $Si(OH)_4$ est plus faible que H_2CO_3. Écrivez des équations équilibrées qui montrent pourquoi la dissolution de M_2SiO_4 solide peut provoquer une diminution de la pression partielle de CO_2 au-dessus de la solution aqueuse. Expliquez pourquoi les silicates des sédiments océaniques peuvent limiter l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère.

5.4 La précipitation de $Fe(OH)_3$ discutée dans ce chapitre sert à clarifier les eaux usées parce que le précipité gélatineux d'hydroxyde coprécipite très efficacement certains contaminants et en piège d'autres. Le produit de solubilité de $Fe(OH)_3$ est $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \approx 10^{-38}$.

Éléments sous droits d'auteur

Puisque la constante d'autoprotolyse de l'eau relie $[H_3O^+]$ à $[OH^-]$ par $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$, on peut réécrire le produit de solubilité sous la forme $[Fe^{3+}]/[H^+]^3 = 10^4$. (a) Équilibrez l'équation chimique de la précipitation de $Fe(OH)_3$ lorsqu'on dissout du nitrate de fer(III) dans l'eau. (b) Si on ajoute **6,6 kg** de $Fe(NO_3)_3 9H_2O$ à **100 L** d'eau, quels seront le **pH** final de la solution et la concentration de $Fe^{3+}(aq)$, en négligeant les autres formes de Fe(III) dissous ? Donnez les formules des deux espèces les plus importantes de Fe(III) qui ont été négligées dans ce calcul.

5.5 La fréquence de la vibration d'élongation symétrique de M–O des ions aqua octaédriques $[M(OH_2)_6]^{2+}$ augmente le long de la série $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+}$. De quelle façon cette variation est-elle liée à l'acidité ?

5.6 Lorsqu'on dissout $AlCl_3$ dans le solvant polaire basique CH_3CN, on obtient une solution qui conduit l'électricité. Donnez les formules des espèces conductrices les plus probables et décrivez leur formation en utilisant les concepts acide-base de Lewis.

5.7 L'anion complexe $[FeCl_4]^-$ est jaune alors que $[Fe_2Cl_6]$ est rougeâtre. La dissolution de **0,1 mol** de $FeCl_3(s)$ dans **1L** de $POCl_3$ ou de $PO(OR)_3$ donne une solution rougeâtre qui devient jaune par dilution. Le titrage des solutions rouges dans $POCl_3$ avec des solutions de Et_4NCl provoque un brusque changement de couleur (du rouge au jaune) pour un rapport molaire 1:1 de $FeCl_3/Et_4NCl$. Les spectres de vibration suggèrent que les solvants du type oxychlorure forment des adduits avec les acides de Lewis typiques par coordination avec l'oxygène. Comparez les deux ensembles de réactions ci-dessous comme explications possibles de ces observations.


(a) $Fe_2Cl_6 + 2POCl_3 \rightleftharpoons 2[FeCl_4]^- + 2[POCl_2]^+$


$POCl_2^+ + Et_4NCl \rightleftharpoons Et_4N^+ + POCl_3$


(c) $Fe_2Cl_6 + 4POCl_3 \rightleftharpoons [FeCl_2(OPCl_3)_4]^+ + [FeCl_4]^-$

Les deux équilibres sont déplacés vers les produits par dilution.

5.8 Dans le schéma traditionnel de la séparation des ions métalliques des solutions qui est la base de l'analyse qualitative, les ions de Au, As, Sb et Sn précipitent sous forme de sulfures mais se redissolvent par addition d'un excès de polysulfure d'ammonium. En revanche, les ions de Cu, Pb, Hg, Bi et Cd précipitent sous forme de sulfures mais ne se redissolvent pas. Dans le vocabulaire de ce chapitre, le premier groupe est amphotère pour les réactions qui impliquent SH^- à la place de OH^-. Le deuxième groupe est moins acide. Localisez la frontière des amphotères dans le tableau périodique pour les sulfures concernés par cette information. Comparez cette frontière avec la frontière des amphotères pour les hydroxydes de la figure 5.4. Cette analyse est-elle cohérente avec la description de S^{2-} comme une base plus molle que O^{2-} ?

5.9 Les composés SO_2 et $SOCl_2$ peuvent subir un échange avec du soufre radioactif. Cet échange est catalysé par Cl^- et $SbCl_5$. Proposez un mécanisme pour ces deux réactions d'échange, la première étape étant la formation d'un complexe.

5.10 Dans la réaction du bromure de *t*-butyle avec $Ba(NCS)_2$, le produit est *t*-butyl-SCN lié à 91 % par S. Toutefois, si $Ba(NCS)_2$ est imprégné dans du CaF_2 solide, le rendement est plus élevé et le produit est *t*-butyl-NCS à 99 %. Discutez l'influence du sel de métal alcalino-terreux support sur la dureté du nucléophile ambident SCN^-. Voir T. Kimura, M. Fujita et T. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1213 (1990).

5.11 Classez les cations suivants par ordre d'acidité de Brønsted *croissante* dans l'eau : Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}.

5.12 Dessinez les structures de l'acide chlorique et de l'acide chloreux et prédisez la valeur de leur pK_a en utilisant les règles de Pauling.

5.13 La pyridine forme un complexe acide-base de Lewis plus fort avec SO_3 qu'avec SO_2. Mais la pyridine forme un complexe plus faible avec SF_6 qu'avec SF_4. Expliquez la différence.

5.14 Dites si les constantes d'équilibre des réactions ci-dessous sont supérieures ou inférieures à 1 :


(a) $CdI_2(s) + CaF_2(s) \rightleftharpoons CdF_2(s) + CaI_2(s)$,


(b) $[CuI_4]^{2-}(aq) + [CuCl_4]^{3-}(aq) \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}(aq) + [CuI_4]^{3-}(aq)$,


(c) $NH_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + OH^-(aq)$

5.15 Dites laquelle des deux solutions a le **pH** ***le plus faible*** : (a) $Fe(ClO_4)_2$ **0,1 M** ou $Fe(ClO_4)_3$ **0,1 M** ; (b) $Ca(NO_3)_2$ **0,1 M** ou $Mg(NO_3)_2$ **0,1 M** ; (c) $Hg(NO_3)_2$ **0,1 M** ou $Zn(NO_3)_2$ **0,1 M**.

5.16 Considérez les trois oxydes de manganèse MnO, MnO_2 et Mn_2O_7. L'un est acide, un autre est basique et un autre est amphotère. Lequel est lequel ?

Éléments sous droits d'auteur

6

Oxydation et réduction

Extraction des éléments

6.1 Éléments extraits par réduction
6.2 Éléments extraits par oxydation

Potentiels de réduction

6.3 Demi-réactions rédox
6.4 Facteurs cinétiques

Stabilité rédox dans l'eau

6.5 Réactions avec l'eau
6.6 Dismutation
6.7 Oxydation par l'oxygène atmosphérique

Présentation schématique des potentiels

6.8 Diagrammes de Latimer
6.9 Diagrammes de Frost
6.10 Influence du pH

Influence de la formation des complexes sur les potentiels

Pour en savoir plus

Exercices

Problèmes

La troisième catégorie principale de réactions chimiques est celle des réactions rédox, dans lesquelles des électrons sont transférés d'une espèce à l'autre. Nous analysons leur nature en prenant en considération à la fois leur thermodynamique et leur cinétique. L'étude commence par l'analyse thermodynamique des conditions exigées par quelques-uns des principaux procédés industriels, réalisés à des températures si élevées que la cinétique n'est qu'un facteur secondaire. Nous développerons ensuite des procédures d'analyse des réactions rédox en solution à température ambiante. Nous verrons que les potentiels d'électrode des espèces électroactives fournissent les données thermodynamiques sous une forme très commode. En particulier, nous verrons comment on peut utiliser des représentations schématiques pour résumer les stabilités des divers degrés d'oxydation, y compris l'influence du pH. Les surtensions seront présentées comme une façon approximative de traiter les facteurs cinétiques.

On peut considérer qu'une très grande catégorie de réactions est due au transfert d'électrons d'une espèce à une autre. Le gain d'électrons est appelé **réduction** et la perte d'électrons est une **oxydation** ; le processus commun est appelé **réaction rédox**. L'espèce qui fournit des électrons est le **réducteur**, celle qui capte des électrons est l'**oxydant**.

Le transfert d'électrons est souvent accompagné d'un transfert d'atomes, et il est parfois difficile de savoir d'où sont venus les électrons et où ils sont allés. Il est donc plus sûr — et plus simple — d'analyser les réactions rédox selon un ensemble de règles formelles exprimées en fonction des degrés d'oxydation (paragraphe 3.1c) et de ne pas penser en termes de transferts réels d'électrons. Une oxydation correspond alors à l'augmentation du degré d'oxydation de l'élément et une réduction à la diminution du degré d'oxydation. Une réaction rédox est une réaction chimique dans laquelle le degré d'oxydation de l'un au moins des éléments concernés varie.

Extraction des éléments

Selon la définition d'origine, une « oxydation » est une réaction où un élément réagit avec l'oxygène et est transformé en oxyde. À l'origine, la « réduction » représente la réaction inverse, qui transforme l'oxyde d'un métal en métal. Les deux termes ont été généralisés et exprimés en termes de transfert d'électrons et de variation des degrés d'oxydation, mais ces cas particuliers constituent toujours la base d'une partie essentielle de l'industrie chimique et de la chimie de laboratoire.

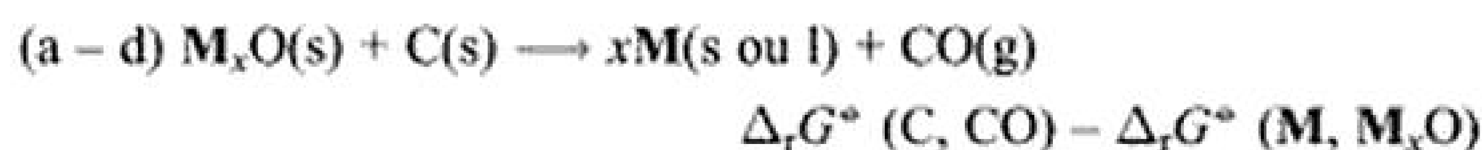
Éléments sous droits d'auteur





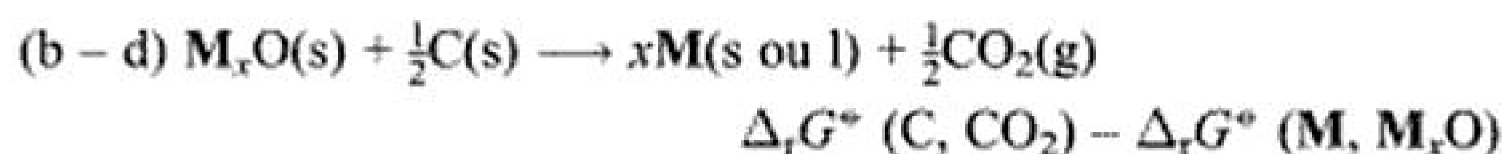
(d) $x\mathbf{M}(\text{s ou l}) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow \mathbf{M}_xO(s)$ $\quad\Delta_rG^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{M}_x\mathrm{O})$

dans les mêmes conditions réactionnelles. Si c'est le cas, l'une des réactions



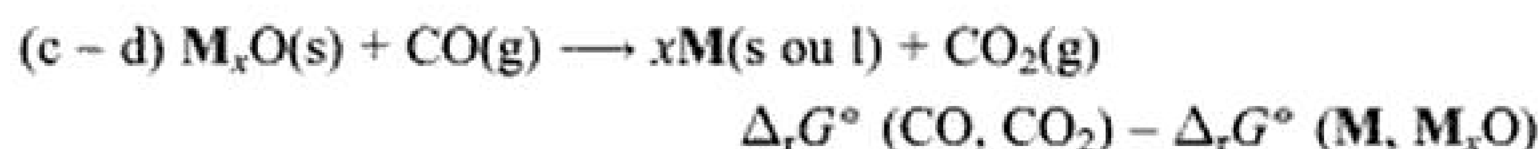
(a – d) $\mathbf{M}_xO(s) + C(s) \longrightarrow x\mathbf{M}(\text{s ou l}) + CO(g)$

$\Delta_rG^\circ\ (C, CO) - \Delta_rG^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{M}_x\mathrm{O})$



(b – d) $\mathbf{M}_xO(s) + \frac{1}{2}C(s) \longrightarrow x\mathbf{M}(\text{s ou l}) + \frac{1}{2}CO_2(g)$

$\Delta_rG^\circ\ (C, CO_2) - \Delta_rG^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{M}_x\mathrm{O})$



(c – d) $\mathbf{M}_xO(s) + CO(g) \longrightarrow x\mathbf{M}(\text{s ou l}) + CO_2(g)$

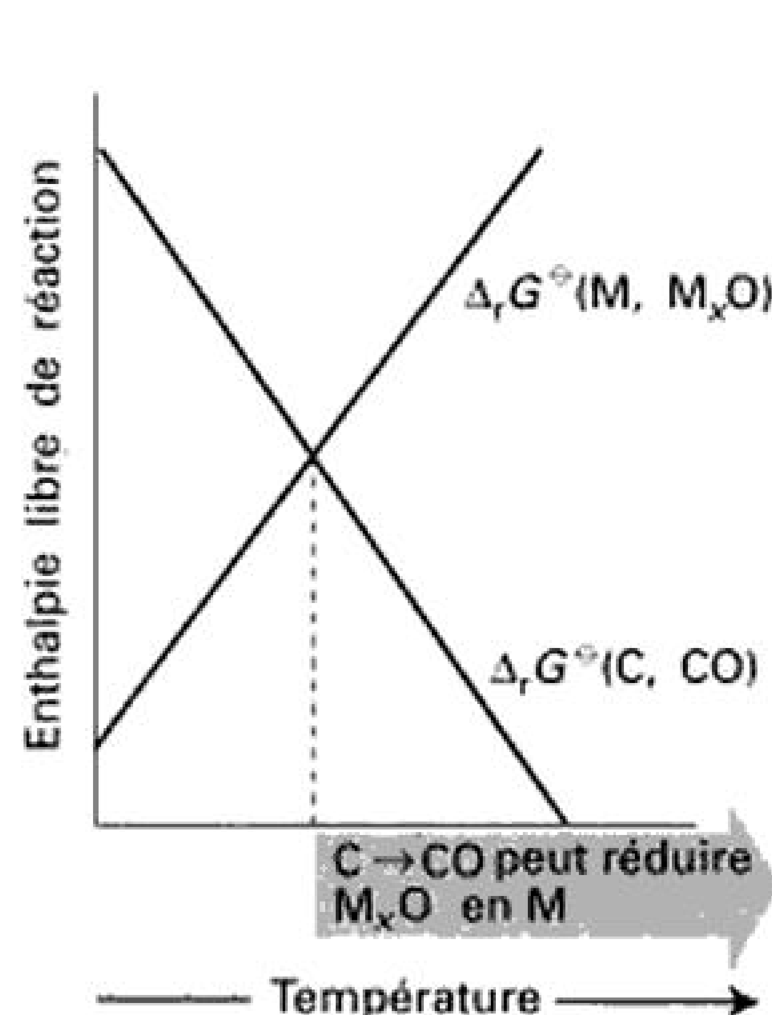
$\Delta_rG^\circ\ (CO, CO_2) - \Delta_rG^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{M}_x\mathrm{O})$

aura une enthalpie libre de réaction négative et sera donc spontanée. L'information nécessaire est généralement résumée dans un **diagramme d'Ellingham**, qui est le graphe de $\boldsymbol{\Delta_rG^\circ}$ en fonction de la température pour chacune de ces réactions (figure 6.1).

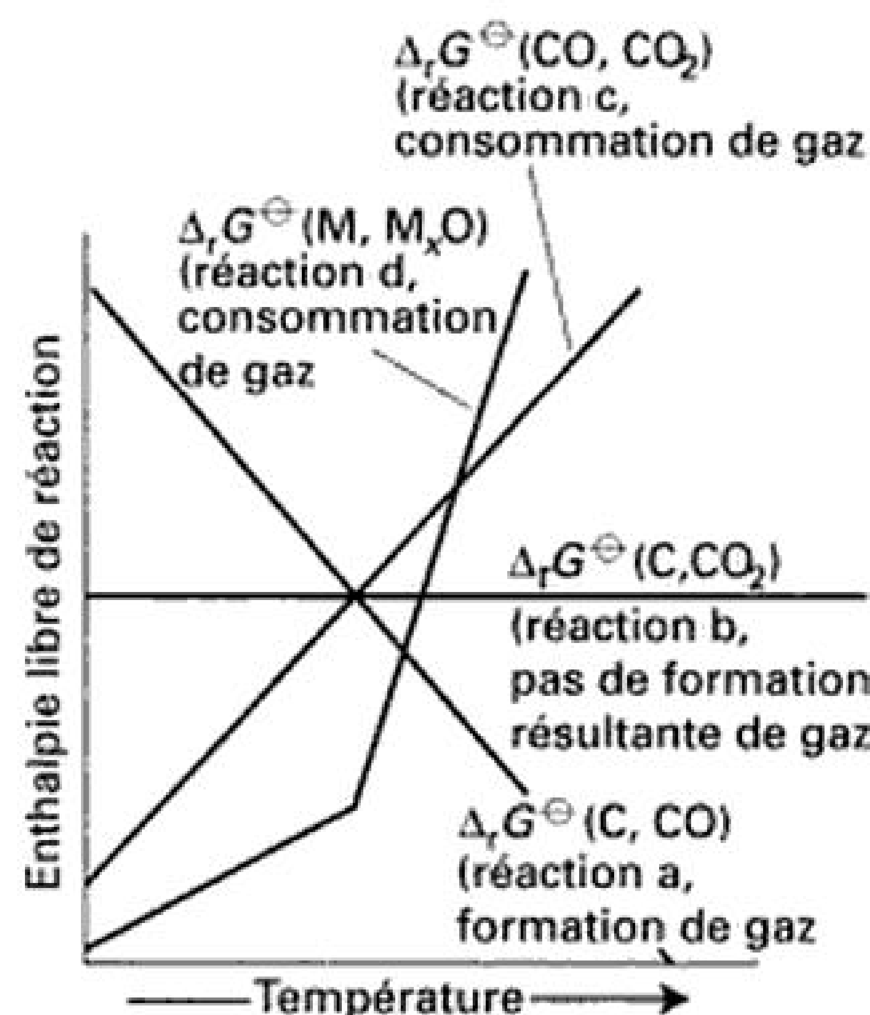
On peut comprendre l'aspect d'un diagramme d'Ellingham en remarquant que

$$\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T\Delta_rS^\circ \qquad (2)$$

et en utilisant le fait que l'enthalpie et l'entropie de réaction sont, selon une approximation raisonnable, indépendantes de la température : la pente d'une droite du diagramme d'Ellingham doit donc être égale à $-\boldsymbol{\Delta_rS^\circ}$ de la réaction concernée. Comme les entropies standard des gaz sont beaucoup plus grandes que celles des solides, l'entropie standard de réaction de (d), dans laquelle il y a globalement une consommation de gaz, est négative, et par conséquent le graphe du diagramme d'Ellingham doit avoir une pente positive, comme le montre la figure 6.2. Les cassures des droites, où la pente de la droite d'oxydation du métal change, sont situées là où le métal subit une transition de phase, en particulier la fusion, qui fait varier l'entropie de réaction.



6.1 Variation avec la température de l'enthalpie libre standard de réaction pour la formation d'un oxyde métallique et du monoxyde de carbone. La formation du monoxyde de carbone à partir du carbone peut réduire l'oxyde métallique aux températures supérieures au point d'intersection des deux droites. Plus spécifiquement, à l'intersection, K passe de valeurs inférieures à 1 à des valeurs supérieures à 1.



6.2 Fragment d'un diagramme d'Ellingham montrant l'enthalpie libre standard de réaction de la formation d'un oxyde métallique et les trois enthalpies libres d'oxydation du carbone. Les pentes des droites sont largement déterminées par le fait que la réaction produit ou consomme globalement un gaz. Un changement de phase peut provoquer une cassure dans le graphe (parce que l'entropie de la substance change).

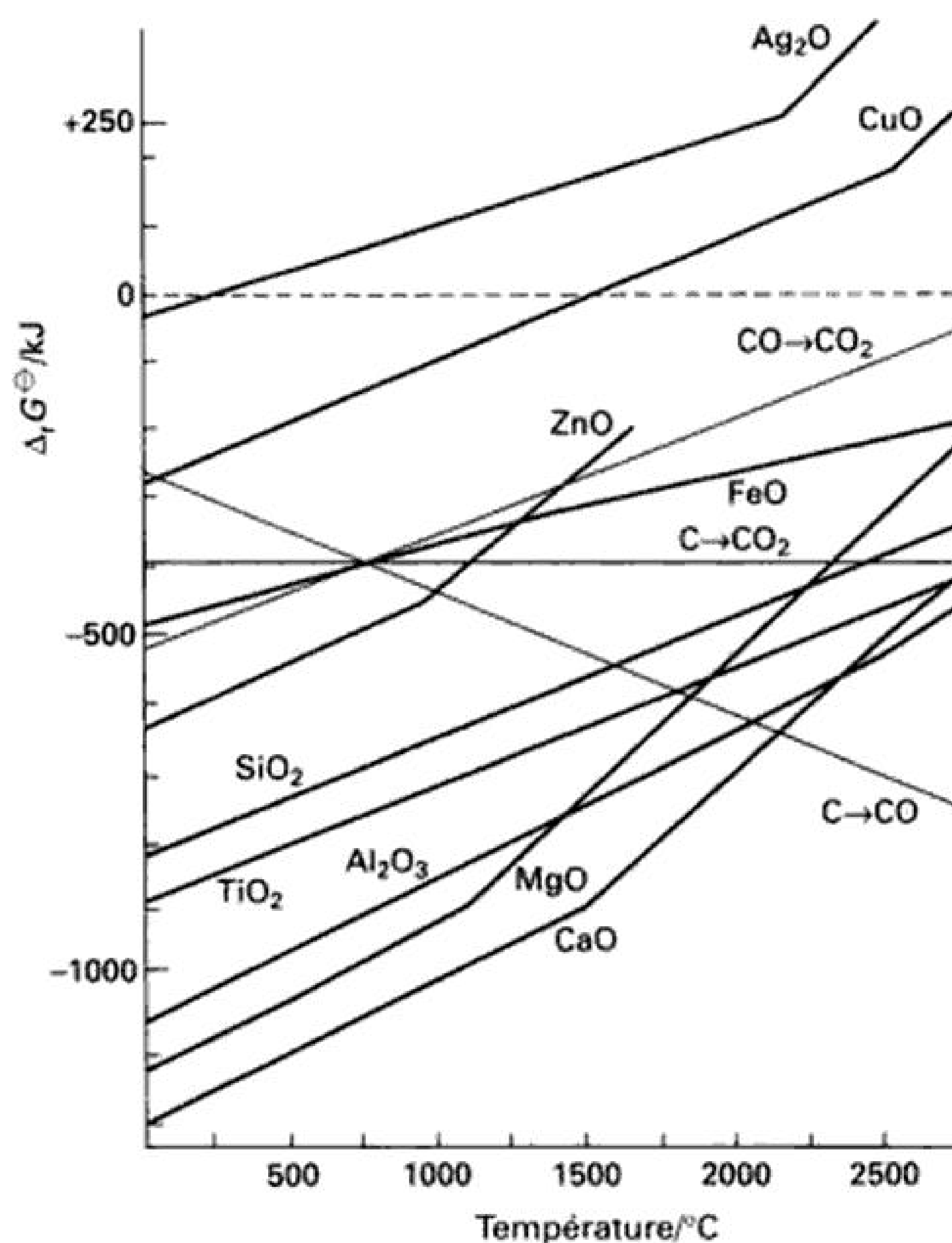
Éléments sous droits d'auteur

L'entropie de réaction de (a), où il se produit globalement une formation de gaz (parce que **1 mol** CO remplace $\frac{1}{2}$ **mol** O_2), est positive, et sa droite du diagramme d'Ellingham a donc une pente négative. L'entropie standard de réaction de (b) est voisine de zéro parce qu'il n'y a pas de variation globale de la quantité de gaz, et sa droite est horizontale dans le diagramme d'Ellingham. Enfin, (c) a une entropie de réaction négative parce que $\frac{3}{2}$ **mol** de molécules de gaz sont remplacées par **1 mol CO_2** ; sa droite dans le diagramme a donc une pente positive.

Aux températures pour lesquelles la droite C,CO se trouve au-dessus des droites des oxydes métalliques dans la figure 6.2, $\Delta_r G^\circ$ $(\mathbf{M,M_xO})$ est plus négatif que $\Delta_r G^\circ$ (C,CO). À ces températures, $\Delta_r G^\circ$ (C,CO) – $\Delta_r G^\circ$ $(\mathbf{M,M_xO})$ est positif, donc la réaction (a – d) n'est pas spontanée. Toutefois, aux températures pour lesquelles la droite (C,CO) se trouve au-dessous de la droite de l'oxyde métallique, la réduction du métal par le carbone est spontanée. Des remarques similaires s'appliquent aux températures pour lesquelles les deux autres droites d'oxydation du carbone se trouvent au-dessus ou au-dessous des droites des oxydes métalliques dans la figure 6.2. En résumé :

- Aux températures pour lesquelles la droite C,CO se trouve au-dessous de la droite de l'oxyde métallique, ce dernier peut être réduit par le carbone, qui est lui-même oxydé en monoxyde de carbone.
- Aux températures pour lesquelles la droite C,CO_2 se trouve au-dessous de la droite de l'oxyde métallique, ce dernier peut être réduit par le carbone, qui est alors oxydé en dioxyde de carbone.
- Aux températures pour lesquelles la droite CO,CO_2se trouve au-dessous de la droite de l'oxyde métallique, ce dernier peut être réduit par le monoxyde de carbone, qui est oxydé en dioxyde de carbone.

La figure 6.3 présente les diagrammes d'Ellingham d'un choix de métaux courants. En principe, tous les métaux de ce diagramme, y compris le magnésium et le calcium, peuvent être obtenus par **pyrométallurgie**, c'est-à-dire par chauffage avec un réducteur.



6.3 Diagramme d'Ellingham pour la réduction des oxydes métalliques. Les enthalpies libres standard de réaction concernent la formation des oxydes à partir du métal et les trois oxydations du carbone indiquées dans le texte.

Éléments sous droits d'auteur

Il existe toutefois des limitations pratiques importantes. Les efforts pour produire l'aluminium par pyrométallurgie (essentiellement au Japon où l'électricité est chère) se sont heurtés à la volatilité de Al_2O_3 aux températures très élevées nécessaires. On a rencontré une difficulté d'un autre type dans l'extraction pyrométallurgique du titane qui aboutit à la formation du carbure de titane TiC, et non du métal. En pratique, l'extraction pyrométallurgique des métaux se limite essentiellement au magnésium, au fer, au cobalt, au nickel, au zinc et à divers ferro-alliages (alliages avec le fer).

Exemple 6.1 Utilisation d'un diagramme d'Ellingham

Quelle est la température la plus basse à laquelle ZnO peut être réduit en zinc métallique par le carbone ? Quelle est la réaction globale à cette température ?

Réponse La droite C,CO se trouve au-dessous de la droite de ZnO à environ 950°C ; au-dessus de cette température, la réduction de l'oxyde métallique est spontanée. Les réactions concernées sont la réaction (a) et



$$Zn(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow ZnO(s)$$

et la réaction globale est la différence, soit



$$C(s) + ZnO(s) \longrightarrow CO(g) + Zn(g)$$

L'état physique du zinc est le gaz parce que le corps simple bout à 907°C (on peut voir sur la figure 6.3 l'inflexion correspondante de la droite de ZnO dans le diagramme d'Ellingham).

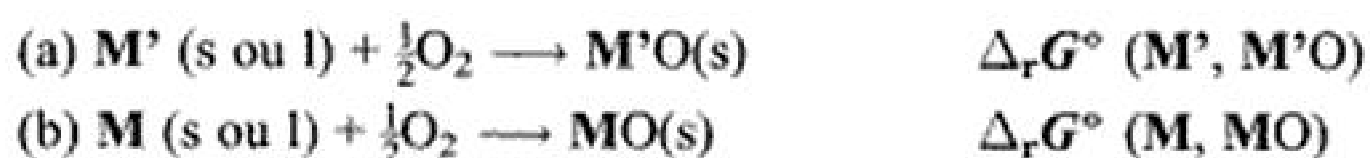
Autotest 6.1

Quelle est la température minimum de la réduction de MgO par le carbone ?

On peut appliquer des principes semblables aux réductions qui utilisent d'autres réducteurs. On peut par exemple utiliser un diagramme d'Ellingham pour savoir s'il est possible d'utiliser un métal **M'** pour réduire l'oxyde d'un autre métal **M**. Dans ce cas, nous regardons sur le diagramme si, à la température voulue, la droite **M'O** se trouve au-dessous de la droite **MO**, car ici **M'** a pris la place de C. Si

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ\ (\mathbf{M'}, \mathbf{M'O}) - \Delta_r G^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{MO})$$

est négatif, les enthalpies libres se référant aux réactions



$$\text{(a) } \mathbf{M'} \text{ (s ou l)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \mathbf{M'O}\text{(s)} \qquad \Delta_r G^\circ\ (\mathbf{M'}, \mathbf{M'O})$$

$$\text{(b) } \mathbf{M} \text{ (s ou l)} + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \mathbf{MO}\text{(s)} \qquad \Delta_r G^\circ\ (\mathbf{M}, \mathbf{MO})$$

alors la réaction



$$\text{(a – b) } \mathbf{MO}\text{(s)} + \mathbf{M'} \text{ (s ou l)} \longrightarrow \mathbf{M} \text{ (s ou l)} + \mathbf{M'O}\text{(s)}$$

(et la réaction analogue pour $\mathbf{MO_2}$, et ainsi de suite) est réalisable. Par exemple, comme la droite du magnésium (figure 6.3) se trouve au-dessus de la droite du silicium aux températures inférieures à **2200°C**, on peut utiliser le magnésium pour réduire SiO_2 au-dessous de cette température. Cette réaction a été utilisée pour produire du silicium de pureté médiocre.

Le diagramme d'Ellingham résume la façon dont les enthalpies libres standard de formation des oxydes métalliques dépendent de la température, et on peut donc l'utiliser pour déterminer la température à laquelle la réduction par le carbone ou le monoxyde de carbone devient spontanée.

(b) Un tour d'horizon des réductions chimiques

Les processus industriels d'extraction réductrice des métaux sont plus divers que ne le laisse prévoir l'analyse thermodynamique. Le fait que le minerai et le carbone sont tous deux solides est un facteur important, car les réactions entre deux solides grossièrement concassés sont rarement rapides. La plupart des processus exploitent des réactions gaz-solide ou liquide-solide. Les processus industriels actuels adoptent des stratégies très diverses pour obtenir une rentabilité économique, exploiter les matériaux et éviter les problèmes d'environnement. Nous pouvons explorer ces stratégies en étudiant trois exemples importants où difficulté de réduction est faible, modérée ou extrême.

Éléments sous droits d'auteur

Parmi les réductions les moins difficiles, on trouve celle des minerais de cuivre. Le grillage et la fusion restent largement utilisés dans l'extraction pyrométallurgique du cuivre. Toutefois, certaines techniques récentes cherchent à éviter les gros problèmes d'environnement provoqués par la grande quantité de SO_2 produite par le grillage. Un développement prometteur est l'**extraction hydrométallurgique** du cuivre, c'est-à-dire l'extraction du métal par réduction de solutions aqueuses de ses ions en utilisant H_2 ou des déchets de fer comme réducteurs. Dans ce procédé, les ions Cu^{2+} lessivés à partir de minerais pauvres par l'action d'acides ou de bactéries sont réduits par l'hydrogène selon la réaction



$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$$

ou selon une réaction similaire avec le fer. Tout en étant relativement sans danger pour l'environnement, ce procédé permet une exploitation économiquement rentable des minerais pauvres.

Le fait que l'Âge du Fer est postérieur à l'Âge du Bronze montre que l'extraction du fer est de difficulté intermédiaire. Économiquement parlant, la réduction du minerai de fer est l'application la plus importante de la pyrométallurgie par le carbone. Dans le haut-fourneau, qui reste la source majeure de l'élément, le mélange des minerais de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4), du coke (C) et du calcaire ($CaCO_3$) est chauffé par un courant d'air chaud. La combustion du coke dans ce courant d'air porte la température à **2000°C**, et le carbone brûle pour donner du monoxyde de carbone dans la partie inférieure du haut-fourneau. Le Fe_2O_3 introduit par le haut rencontre le CO qui monte de la partie inférieure. L'oxyde de fer(III) est réduit, d'abord en Fe_3O_4, puis en FeO à **500-700°C**, et le CO est oxydé en CO_2. En même temps, le calcaire est transformé en chaux (CaO), ce qui augmente le contenu en CO_2 des gaz évacués. La réduction finale en fer se produit entre **1000** et **1200°C** dans la partie centrale du haut-fourneau :



$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

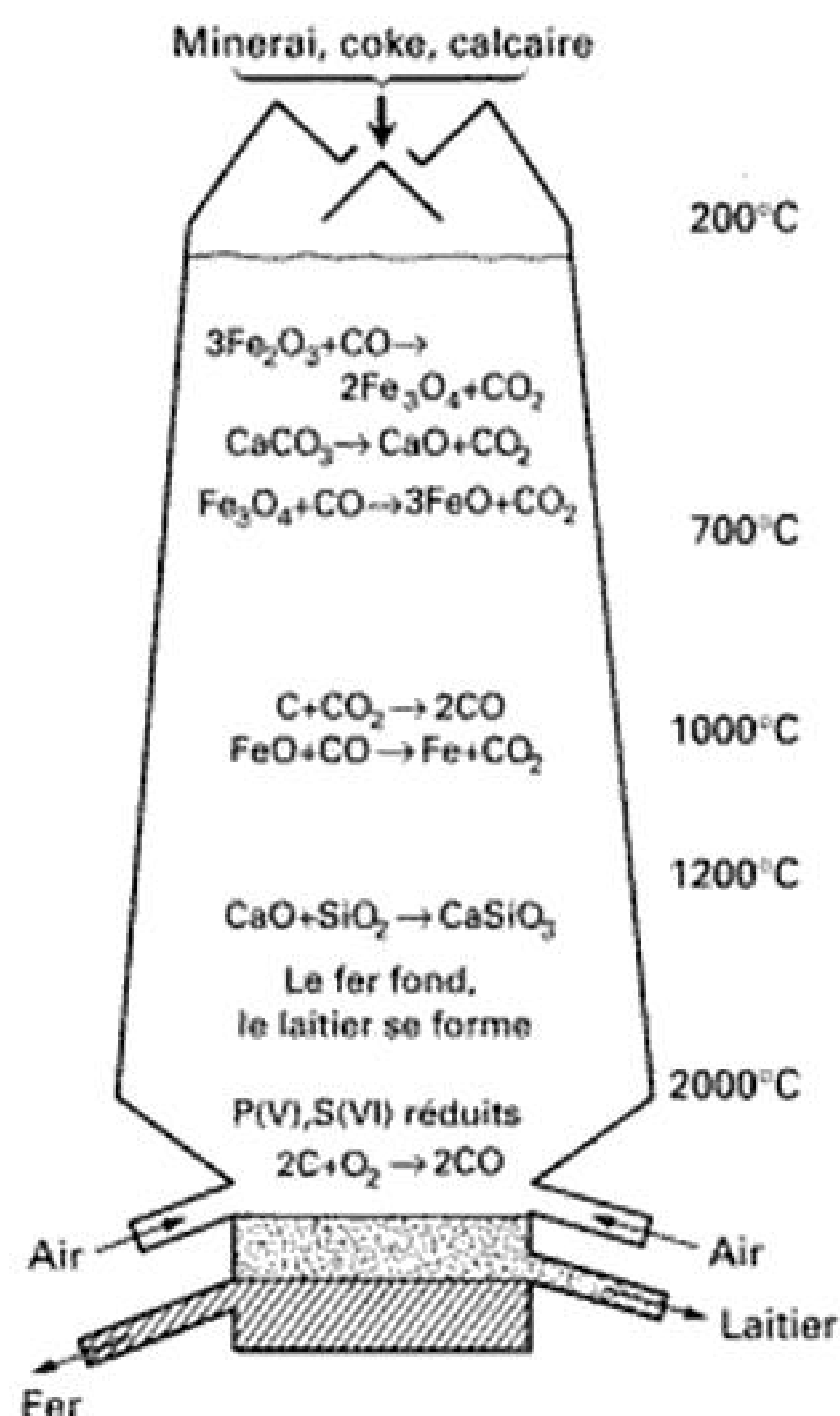
Un apport suffisant de CO est assuré par la réaction



$$CO_2(g) + C(s) \longrightarrow 2\,CO(g)$$

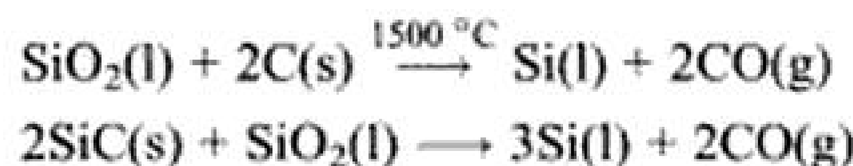
qui augmente la quantité de monoxyde de carbone formée par la combustion incomplète du carbone. Cette série de réactions gaz-solide réalise la réaction globale solide-solide entre le minerai et le coke.

La chaux CaO formée par la décomposition thermique du carbonate de calcium a pour fonction de se combiner (selon une réaction acide-base de Lewis) avec les silicates du minerai pour donner une couche fondue de laitier dans la partie inférieure (la plus chaude) du haut-fourneau. Le laitier est moins dense que le fer et peut être soutiré. Le fer formé fond à une température inférieure d'environ **400°C** à la température de fusion du métal pur parce qu'il contient du carbone dissous. Le fer, qui constitue la phase la plus dense, se dépose dans le fond et est coulé pour se solidifier en « fonte d'affinage » dont la teneur en carbone est élevée (environ **4 %** en masse). La fabrication de l'acier consiste ensuite en une série d'étapes où la teneur en carbone est réduite et où on utilise d'autres métaux pour former des alliages avec le fer.



6.4 Schéma d'un haut-fourneau montrant la température et la composition aux différents niveaux.

L'extraction du silicium à partir de son oxyde est plus difficile que l'extraction du cuivre ou du fer : en fait, le silicium est réellement un élément du vingtième siècle. On prépare du silicium de **96** à **99 %** de pureté par réduction de la quartzite ou du sable (SiO_2) avec du coke de haute pureté. Le diagramme d'Ellingham montre que la réaction n'est possible qu'à des températures supérieures à **1500°C**. On réalise cette température élevée dans un four à arc électrique en présence d'un excès de silice (pour empêcher l'accumulation de SiC) :



$$SiO_2(l) + 2C(s) \xrightarrow{1500\,^\circ C} Si(l) + 2CO(g)$$
$$2SiC(s) + SiO_2(l) \longrightarrow 3Si(l) + 2CO(g)$$

On obtient du silicium très pur (pour les semi-conducteurs) en transformant le silicium brut en composés volatils, par exemple $SiCl_4$. Ces composés sont purifiés par distillation fractionnée, puis réduits en silicium par l'hydrogène pur. Le silicium de qualité

Éléments sous droits d'auteur

semi-conducteur obtenu est fondu et de grands monocristaux se forment lentement dans le liquide : ce procédé est le **procédé Czochralski**.

Le diagramme d'Ellingham montre que la réduction directe de Al_2O_3 par le carbone ne devient possible qu'au-dessus de **2000°C**, ce qui revient trop cher et se complique encore à cause des caractéristiques de la chimie des hautes températures, comme la volatilité de l'oxyde. On peut cependant réaliser la réduction par électrolyse, et toute la production moderne utilise le **procédé Hall-Héroult**, inventé en 1886 indépendamment par Charles Hall aux États-Unis et Paul Héroult en France.

La réduction électrolytique est une technique qui permet de réaliser une réaction de réduction en appliquant une différence de potentiel $\boldsymbol{E}$. Si l'enthalpie libre de réaction est $\boldsymbol{\Delta_r G}$, un raisonnement thermodynamique conduit à la conclusion que

$$E(\text{appliquée}) \geq \frac{\Delta_r G}{\nu F} \qquad (3)$$

où ν est le nombre d'électrons transférés dans la réaction (pour l'équation chimique écrite). Pour une réaction où $\boldsymbol{\Delta_r G = +100\ \text{kJ.mol}^{-1}}$ et où $\boldsymbol{\nu = 1}$, la différence de potentiel nécessaire pour réaliser la réaction est d'au moins $\boldsymbol{E}$ **(appliquée)** $\boldsymbol{\approx 1\ \text{V}}$.

En pratique, la bauxite utilisée comme source d'aluminium est un mélange de l'oxyde acide SiO_2 et des oxydes amphotères Al_2O_3 et Fe_2O_3 (plus un peu de TiO_2). Al_2O_3 est extrait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, qui sépare les oxydes d'aluminium et de silicium de l'oxyde de fer(III) (qui ne réagit de façon significative qu'avec une base plus concentrée). La neutralisation de la solution par CO_2 provoque la précipitation de $Al(OH)_3$ et laisse les silicates en solution. L'hydroxyde d'aluminium est ensuite dissous dans la cryolite (Na_3AlF_6) fondue, et le mélange fondu est réduit par électrolyse sur une cathode d'acier avec des anodes de graphite. Ce dernier participe à la réaction globale qui s'écrit



$$2Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Al + 3CO_2$$

Comme l'électrode est consommée, elle doit être remplacée en continu. Le procédé industriel utilise un potentiel d'électrode d'environ **4,5 V** avec une densité de courant d'environ **1 A.cm^{-2}**. Cette densité de courant peut paraître faible, mais lorsqu'on la multiplie par la surface totale des électrodes, l'intensité nécessaire est énorme. En outre, comme la puissance (en watts) est le produit de l'intensité par la différence de potentiel ($\boldsymbol{P = IE}$), la puissance consommée par une usine typique est gigantesque. En conséquence, on produit souvent l'aluminium là où l'électricité est bon marché (au Québec, par exemple) et non là où on extrait la bauxite (en Jamaïque, par exemple).

On peut utiliser l'électrolyse pour réaliser une réduction non spontanée ; le potentiel minimum exigé est donné par l'équation 3.

6.2 Éléments extraits par oxydation

Les halogènes sont les éléments les plus importants obtenus par oxydation. L'enthalpie libre standard de l'oxydation des ions Cl^- dans l'eau



$$2\ Cl^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad \boldsymbol{\Delta_r G^\circ = +422\ \text{kJ.mol}^{-1}}$$

est fortement positive, ce qui suggère qu'une électrolyse est nécessaire. La différence de potentiel minimum pour réaliser l'oxydation de Cl^- est d'environ **2,2 V** (parce que $\boldsymbol{\nu = 2}$ pour la réaction telle qu'elle est écrite).

Il semble que la réaction compétitive



$$2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g) \qquad \boldsymbol{\Delta_r G^\circ = +414\ \text{kJ.mol}^{-1}}$$

puisse poser un problème, parce qu'elle peut être réalisée avec une différence de potentiel de **1,2 V** seulement (dans cette réaction, $\boldsymbol{\nu = 4}$). Toutefois, la vitesse d'oxydation de l'eau est très lente aux potentiels où elle commence à être thermodynamiquement favorable.

Éléments sous droits d'auteur

On peut exprimer cette lenteur en disant que cette réduction exige une **surtension** η importante, c'est-à-dire un potentiel qu'il faut ajouter à la valeur d'équilibre pour obtenir une vitesse de réaction significative.[1] Par conséquent, l'électrolyse de la saumure donne Cl_2, H_2 et NaOH aqueux, mais peu de O_2. L'industrie est donc confrontée au problème d'essayer de développer des utilisations de Cl_2 et de NaOH dans un équilibre du marché ajusté le mieux possible à la stoechiométrie de la réaction. Les pressions des environnementalistes pour diminuer la consommation de chlore ont conduit à exploiter d'autres sources de NaOH comme



$$Na_2CO_3(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\ NaOH(aq)$$

Le carbonate de sodium utilisé dans ce procédé est extrait des mines et l'hydroxyde de calcium est obtenu par grillage du carbonate de calcium et hydratation de l'oxyde obtenu.

Lorsqu'on électrolyse des solutions de fluorures, on obtient de l'oxygène, et non du fluor. En conséquence, F_2 est préparé par électrolyse d'un mélange anhydre de fluorure de potassium et de fluorure d'hydrogène, un conducteur ionique qui est fondu au-dessus de **72°C**. Les halogènes Br_2 et I_2, plus oxydables, sont obtenus en oxydant chimiquement les halogénures aqueux par le chlore.

Comme on peut obtenir O_2 par distillation fractionnée de l'air, des méthodes chimiques de production de l'oxygène ne sont pas nécessaires (elles peuvent le devenir si nous colonisons d'autres planètes). Le soufre élémentaire est ou bien extrait des mines, ou bien produit par l'oxydation du H_2S récupéré dans le gaz naturel « acide » et dans le pétrole brut par piégeage dans la 2-hydroxyéthylamine ($HOCH_2CH_2NH_2$). L'oxydation est réalisée par le **procédé Claus** en deux étapes. Dans la première étape, une partie du sulfure d'hydrogène est oxydée en dioxyde de soufre :



$$2\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Dans la deuxième étape, ce dioxyde de soufre réagit en présence d'un catalyseur avec le sulfure d'hydrogène :



$$2\ H_2S + SO_2 \xrightarrow{\text{Oxyde catalyseur, 300°C}} 3\ S + 2\ H_2O$$

Le catalyseur est typiquement Fe_2O_3 ou Al_2O_3. Le procédé Claus est un bienfait pour l'environnement, car il évite d'avoir à brûler le sulfure d'hydrogène toxique en dioxyde de soufre polluant.

Les seuls métaux importants obtenus par oxydation sont ceux qui se présentent naturellement à l'état natif (c'est-à-dire sous la forme du corps simple). L'or en est un exemple, parce qu'il est difficile de séparer les granules de métal des minerais pauvres par simple lavage à la battée. La dissolution de l'or est une oxydation favorisée par la complexation avec des ions CN^- qui donne $[Au(CN)_2]^-$. Ce complexe est ensuite réduit en métal par réaction avec un autre métal réactif, comme le zinc :



$$2\ [Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \longrightarrow 2\ Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq)$$

Les éléments obtenus par oxydation comprennent les halogènes, le soufre et (au cours de leur purification) certains métaux nobles.

Potentiels de réduction

La réaction qui constitue la force motrice du haut-fourneau est l'oxydation du carbone en monoxyde de carbone, et des réducteurs sont en contact direct avec l'oxyde métallique. Mais en métallurgie électrochimique, le réducteur et l'espèce qui subit la réduction sont séparés physiquement. De fait, la réaction qui constitue la force motrice d'une réaction rédox non spontanée (ou d'un processus physique) se produit à un endroit éloigné, dans une centrale électrique par exemple.

---

[1] Les surtensions sont traitées plus complètement au paragraphe 6.4a.

Éléments sous droits d'auteur









Nous avons utilisé les relations $\ln(1/x) = -\ln x$ et $\ln x = (\ln 10)\log x$. Cela signifie que le potentiel diminue de 59 mV pour chaque diminution d'une unité de pH. Notez qu'en milieu neutre (pH = 7), $E(H^+,H_2) = -0{,}41$ V.

Autotest 6.3 Quel est le potentiel de réduction de MnO_4^- en Mn^{2+} en milieu neutre (pH = 7) ?

6.4 Facteurs cinétiques

Nous avons déjà remarqué que les considérations thermodynamiques ne peuvent servir qu'à analyser la spontanéité d'une réaction dans les conditions régnantes, c'est-à-dire sa *tendance* à se produire. La thermodynamique ne dit rien de la vitesse à laquelle une réaction spontanée se produit. Dans ce paragraphe, nous rassemblons quelques-unes des informations disponibles sur la vitesse des processus rédox en solution.

(a) Surtensions

Pour un couple métal - ion métallique, un potentiel standard négatif indique que le métal peut réduire les ions H^+ ou tout couple plus positif dans les conditions standard en solution aqueuse ; il n'assure pas qu'il existe un chemin réactionnel pour réaliser cette réduction. Il n'existe pas de règle tout à fait générale qui prédise dans quelles conditions les réactions ont des chances d'être rapides, parce que les facteurs qui les contrôlent sont divers (comme nous le verrons au chapitre 14). Toutefois, une règle empirique utile (mais qui souffre de nombreuses exceptions) dit que les couples ayant des potentiels inférieurs de plus de **0,6 V** environ à celui de l'hydrogène (au **pH** régnant) peuvent réaliser la réduction des ions hydrogène en H_2 à une vitesse significative. De même, les couples ayant des potentiels supérieurs de plus de **0,6 V** environ à celui du couple $O_2, H^+/H_2O$ au **pH** régnant peuvent réaliser l'oxydation de l'eau.

Ce potentiel additionnel de **0,6 V** est un exemple de surtension, le potentiel au-delà du potentiel de courant nul (d'équilibre) à partir duquel la réaction se produit avec une vitesse significative. Les surtensions ont des origines subtiles et sont dues à des détails du mécanisme réactionnel. Elles peuvent aussi varier avec les isotopes. Par exemple, la concentration industrielle (électrolytique) de D_2O est due au fait que la surtension nécessaire au dégagement de D_2 est supérieure à celle qui provoque le dégagement de H_2.

L'existence des surtensions explique que certains métaux réduisent les acides et pas l'eau elle-même. Ces métaux (dont le fer et le zinc) ont des potentiels standard négatifs, mais ces potentiels ne sont pas assez bas pour réaliser la surtension nécessaire à la réduction de H^+en milieu neutre (voir l'exemple ci-dessous). Cependant, on peut augmenter la différence $E(H^+, H_2) - E(Fe^{2+}, Fe)$ en augmentant la valeur de $E(H^+, H_2)$, ce qui se fait en abaissant le **pH** de **7** vers une valeur plus acide. Lorsque la différence de potentiel dépasse **0,6 V** environ, le métal provoque la réduction à une vitesse appréciable.

Une réduction significative d'un couple par un autre ne se produit que si la différence des potentiels des couples dépasse une certaine valeur caractéristique appelée surtension.

Exemple 6.4 Tenir compte des surtensions

Le fer peut-il être rapidement oxydé en Fe^{2+}(aq) par l'eau à 25°C ?

Réponse Nous devons examiner la différence des potentiels des couples à pH = 7. L'équation de Nernst pour le couple de l'hydrogène (en supposant que la pression partielle de l'hydrogène est d'environ 1 bar) a été établie dans l'exemple 6.3, et à pH = 7 on a $E \approx -0{,}41$ V. L'équation de Nernst pour le couple du fer est donnée par



$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$ $\qquad E = -0{,}44\text{ V} + \frac{1}{2}(0{,}059\text{ V})\log[Fe^{2+}]$

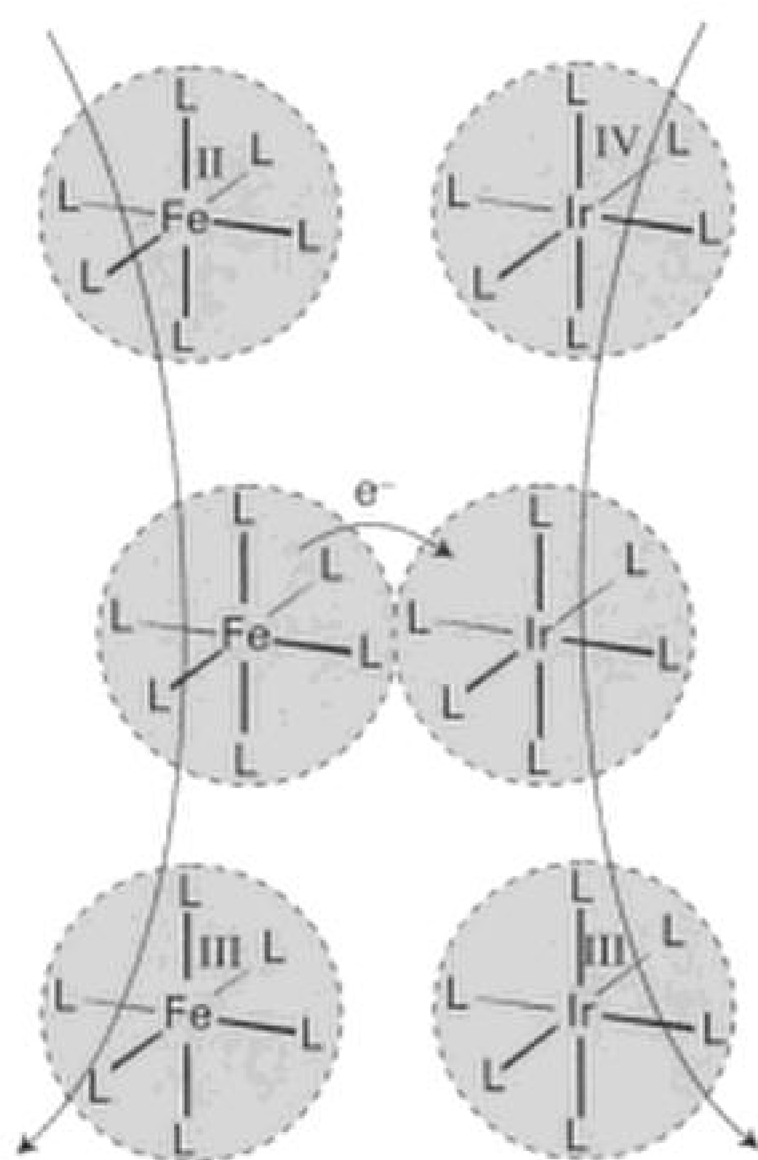
Éléments sous droits d'auteur

Si la concentration de Fe^{2+} est voisine de 1 mol.L^{-1}, $E \approx -0,44$ V. Bien que le couple du fer soit plus positif que celui de l'hydrogène, la différence (0,03 V) est inférieure aux 0,6 V nécessaires pour un dégagement significatif d'hydrogène. Cette faible valeur suggère que la réaction sera lente.

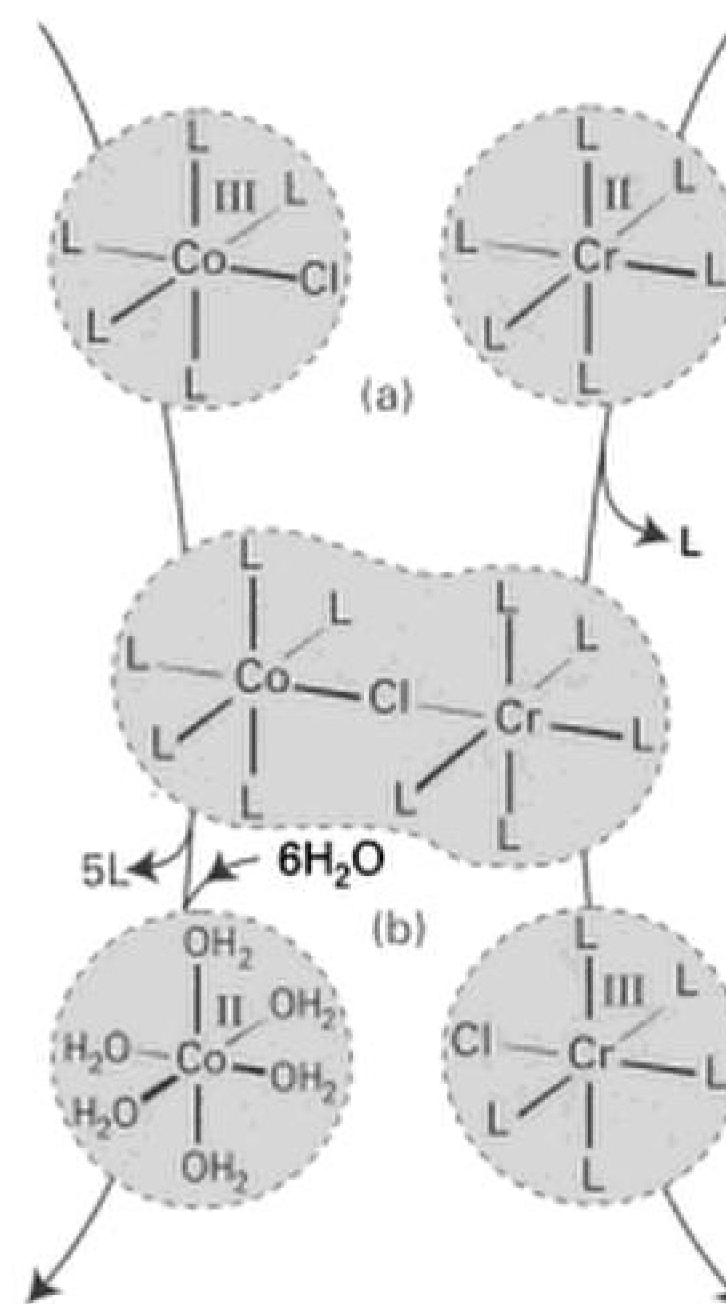
Autotest 6.4 Si sa surface reste exposée, le magnésium peut subir une oxydation rapide par l'eau à pH = 7 à 25°C. La valeur de E pour cette réaction est-elle cohérente avec la règle générale des surtensions exposée dans le texte ?

(b) Transfert d'électrons

Dans certains cas, on peut donner une interprétation mécanistique de la surtension. Le transfert d'un électron dans une solution se produit souvent par **transfert d'électron de sphère externe**, un processus au cours duquel les sphères de coordination des centres rédox (les atomes dont le degré d'oxydation varie) ne varient que très peu. Ce processus est représenté par la figure 6.6 : nous pouvons considérer qu'il se produit par le transfert d'un électron au moment où les deux complexes se rencontrent dans la solution et où le contact entre leurs sphères de coordination permet la migration d'un électron.[5] Dans ces processus, les sphères de coordination restent intactes et la réaction ne s'accompagne que de faibles variations des distances métal-ligand. Les transferts d'électrons de ce type peuvent être rapides, et on constate souvent que la vitesse est proportionnelle à l'exponentielle de la différence des potentiels standard des deux couples. Cela signifie



6.6 Représentation schématique d'une réaction rédox de sphère externe. (a) Les ions réagissants diffusent l'un vers l'autre à travers le solvant et, lorsqu'il sont en contact, un électron est transféré de l'un à l'autre. (b) Les produits diffusent ensuite en se séparant avec leurs sphères de coordination d'origine (représentées par les sphères ombrées). Un petit réajustement des longueurs de liaison métal-ligand peut se produire pour s'adapter aux variations du rayon des ions métalliques centraux.



6.7 Représentation schématique d'une réaction rédox de sphère interne. (a) Les ions réagissants diffusent l'un vers l'autre à travers le solvant et, lorsqu'il sont en contact, une substitution de ligand se produit pour créer une espèce pontée par un ligand. (b) Le ligand pontant est transféré (avec tous ses électrons, sous forme de :Cl^- dans cet exemple) d'un complexe à l'autre, provoquant ainsi un changement du degré d'oxydation des atomes métalliques des complexes. Dans cet exemple, il s'est formé un complexe labile de Co(II) qui subit rapidement une substitution par le solvant environnant.

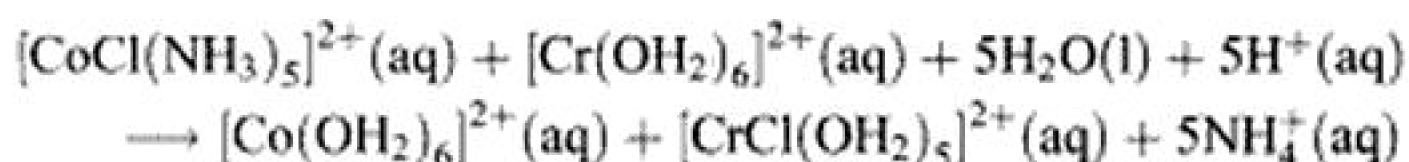
---

[5] Le vocabulaire utilisé dans ce paragraphe est expliqué au paragraphe 7.1.

Éléments sous droits d'auteur

que plus l'équilibre est favorable, plus la réaction est rapide. La forme quantitative de cette relation est discutée au paragraphe 14.13. L'une des techniques utilisées pour étudier les mécanismes des réactions inorganiques est exposée dans la boîte 6.1.

Un autre cas très simple est le **transfert d'électrons de sphère interne**, où la réaction implique une variation de la composition de la sphère interne d'un complexe. Un exemple classique est la réduction de $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ par $Cr^{3+}(aq)$ selon la réaction

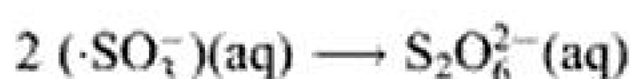


$$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}(aq) + [Cr(OH_2)_6]^{2+}(aq) + 5H_2O(l) + 5H^+(aq) \longrightarrow [Co(OH_2)_6]^{2+}(aq) + [CrCl(OH_2)_5]^{2+}(aq) + 5NH_4^+(aq)$$

Comme on sait que le remplacement de NH_3 ou de Cl^- sur Co(III) est un processus lent, le changement de ligand sur Co doit se produire après la formation du complexe de Co(II), plus labile. L'observation d'un Cl^- coordiné à Cr(III) indique qu'un atome de Cl pontant est impliqué dans le mécanisme, parce que l'incorporation de Cl^- dans la sphère de coordination de l'ion Cr(III) aqua $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$est très lente (figure 6.7). On constate souvent que, dans ce type de réaction, plus la différence des potentiels standard des couples est grande, plus la réaction est rapide.

Une **réaction rédox non-complémentaire** est une réaction dans laquelle les changements des degrés d'oxydation de l'oxydant et du réducteur ne sont pas égaux. Ces réactions sont souvent lentes, parce que la réaction ne peut pas être réalisée en une seule étape de transfert d'électrons. La réaction peut être lente parce que l'une de ses étapes est lente ou parce que la concentration d'un intermédiaire essentiel est faible.

Les réactions non-complémentaires sont caractéristiques de l'oxydation des oxoanions du bloc ***p*** par les ions du bloc ***d*** parce que le degré d'oxydation de l'élément de ces oxoanions varie souvent de **2** unités à la fois (par exemple, le degré d'oxydation de N passe de **+3** dans NO_2^- à **+5** dans NO_3^-) alors que les réactions rédox des ions du bloc ***d*** se produisent fréquemment par des étapes monoélectroniques. Même lorsque le changement final de degré d'oxydation est d'une unité, la réaction peut se faire en plus d'une étape. Par exemple, l'oxydation des ions sulfite SO_3^{2-} (degré d'oxydation **+4**) en ions dithionate $S_2O_6^{2-}$ (degré d'oxydation **+5**) par les ions Fe^{3+} se fait en deux étapes. Dans la première étape, Fe(III) oxyde un ion sulfite en radical, et la réaction se termine par une dimérisation :



$$2\,(\cdot SO_3^-)(aq) \longrightarrow S_2O_6^{2-}(aq)$$

Les processus de transfert monoélectroniques peuvent se produire par des mécanismes de sphère interne ou de sphère externe ; les réactions non-complémentaires se font en plus d'une étape.

(c) Généralisations empiriques

Les mécanismes de sphère interne sont courants pour les oxoanions, et on a observé un grand nombre de caractéristiques. Par exemple, on observe que *plus le degré d'oxydation de l'élément central de l'oxoanion est élevé, plus la réduction est lente*. On peut citer comme exemples de cette tendance



$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$$

et



$$ClO_4^- < SO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$$

Le rayon de l'atome central est également important et on constate que *plus l'atome central est petit, plus la réaction est lente* :



$$ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$$

Les réactions des iodates sont rapides et s'équilibrent assez rapidement pour être utilisées dans les titrages.

Une troisième règle empirique très utile dit que *la formation et la consommation des molécules diatomiques courantes sont lentes*. Ainsi, la formation ou la consommation de O_2, N_2 ou H_2 ont des mécanismes complexes et sont généralement lentes.

Plus le degré d'oxydation de l'élément central d'un oxoanion est élevé et plus son rayon est petit, plus sa réduction est lente ; la formation et la décomposition des molécules diatomiques sont généralement lentes.

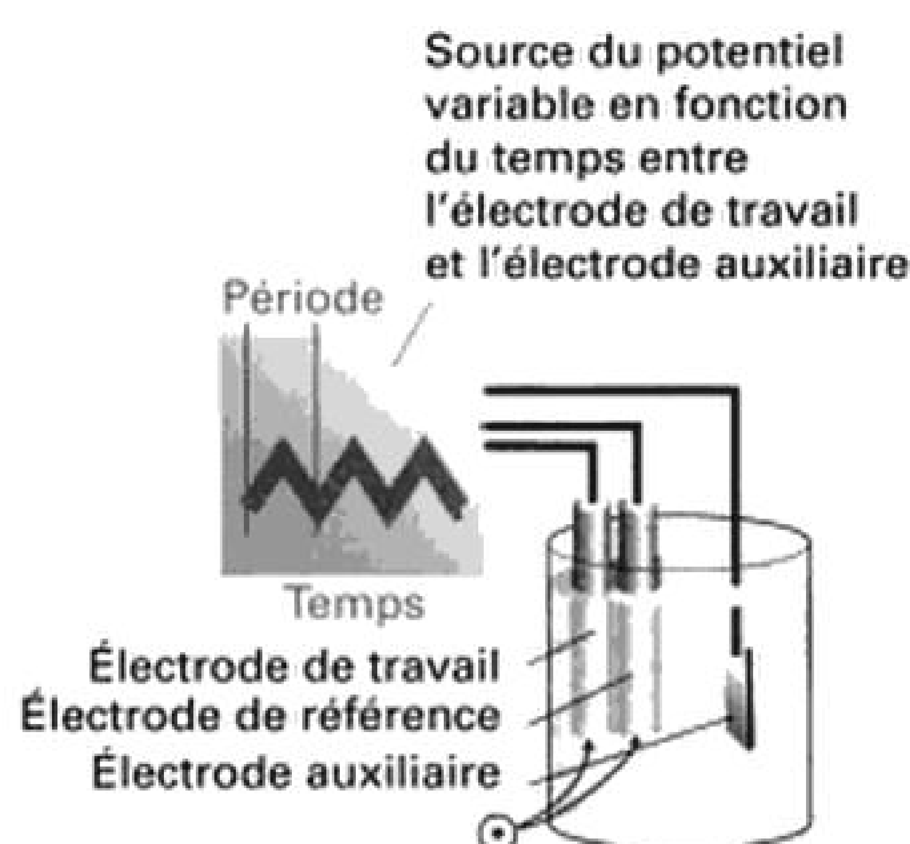
Éléments sous droits d'auteur

Boîte 6.1 Voltamétrie cyclique

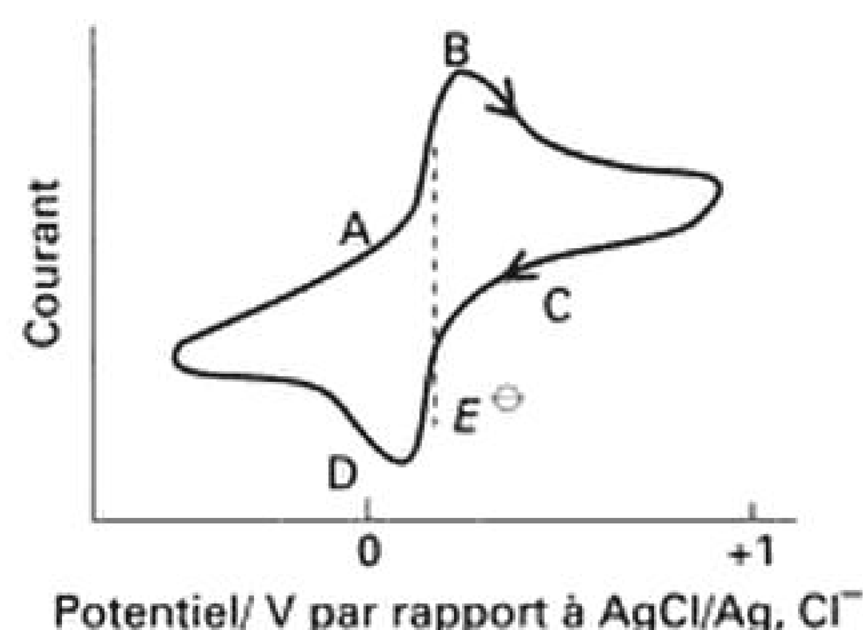
Au cours de l'étude des réactions inorganiques, il est souvent très important d'identifier les espèces (ions aqua, complexes, et ainsi de suite) qui sont impliquées dans des réactions rédox et d'identifier tous les intermédiaires réactionnels. La technique qui est devenue populaire parmi les chimistes inorganiciens est la *voltamétrie cyclique* (figure B6.1).

La voltamétrie cyclique utilise une petite « électrode de travail » d'environ **1mm** à **2 mm** de diamètre. Le courant vers l'électrode est limité par la vitesse à laquelle l'espèce électrochimiquement active peut diffuser vers elle. L'expérience est réalisée dans une cellule à trois électrodes où le potentiel de l'électrode de travail en platine est maintenu constant par rapport à une électrode de référence en contrôlant le courant à l'aide d'une contre-électrode. On applique un potentiel en dents de scie à l'électrode de travail. Le *voltamogramme cyclique* est le graphe de l'intensité qui passe à travers l'électrode lorsqu'on augmente le potentiel de façon linéaire, puis qu'on le diminue de façon linéaire, et ainsi de suite. La figure B6.2 représente le voltamogramme cyclique d'une solution contenant le couple rédox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ à l'électrode de platine.

L'expérience commence en fixant le potentiel à une valeur cathodique (négative) élevée (à gauche sur la figure B6.2). après un temps raisonnable, tout le $[Fe(CN)_6]^{3-}$ au voisinage de l'électrode de travail sera réduit en $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Le courant sera alors très faible parce que la concentration de l'espèce oxydée sera très faible au voisinage de l'électrode. On commence alors un balayage de potentiel. Lorsque la valeur du potentiel approche le $E^\ominus$ du couple, l'oxydation de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ commence à la surface de l'électrode. Il en résulte qu'au point A de la figure, un courant commence à passer lorsqu'une partie du complexe de fer(II) s'oxyde en fer(III). Lorsque la valeur de $E^\ominus$ est dépassée, on atteint une situation où tout le complexe proche de l'électrode a été oxydé en fer(III). Lorsque l'espèce oxydable de fer(II) devient rare au voisinage de l'électrode, au point B, le courant diminue à nouveau car il est limité par la diffusion du complexe de fer(II) depuis une région éloignée de la surface de l'électrode. Le courant revient à une valeur faible aux potentiels positifs très élevés (à droite de la figure). La courbe intensité-potentiel présente un pic *au voisinage* du $E^\ominus$ du couple.



B6.1 Le dispositif d'une expérience de voltamétrie cyclique. Chaque période du potentiel variable (la première est indiquée par les lignes verticales) correspond à un cycle complet du voltamogramme cyclique (comme dans les deux illustrations suivantes).



B6.2 Voltamogramme cyclique typique. Les points sont décrits dans le texte.

Lorsque le courant a atteint la valeur faible à droite, on inverse la direction du balayage de potentiel. Lorsque le potentiel devient plus négatif, un courant commence à passer en sens inverse (point C de la figure). Le reste de la courbe est l'inverse du balayage dans la direction anodique. Notez que le pic de courant (point B) du premier balayage est situé à droite du pic du deuxième balayage (point D). Ces positions reflètent le fait que la concentration du produit ne devient faible qu'après avoir dépassé $E^\ominus$. Dans les deux cas, le pic du courant apparaîtra à un potentiel au-delà de $E^\ominus$ dans la direction du balayage de potentiel. Les deux valeurs qui correspondent au pic de courant dans les deux sens encadrent $E^\ominus$, et il est donc facile de reconnaître le couple responsable des pics. Dans la figure, $E^\ominus$ = **+0,36 V**, ce qui correspond au $E^\ominus$ du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

La différence des potentiels des pics de courant dans les deux balayages de potentiel peut être déduite directement de la théorie, si la réaction de transfert d'électrons à l'électrode est rapide et si le couple est réversible (c'est-à-dire si les concentrations à la surface de l'électrode atteignent rapidement les valeurs dictées par l'équation de Nernst). Si le transfert d'électrons à l'électrode est lent, la distance qui sépare les pics de courant est plus grande que dans le cas réversible, et le voltamogramme cyclique donne donc des informations sur la cinétique du transfert d'électrons.

Dans certains cas, la réaction directe est simple mais la réaction inverse est complexe. Par exemple, l'oxydation de $\mathbf{RCO}^{2-}$ donne le radical $\mathbf{RCO_2}\cdot$ qui se décompose rapidement en $\mathbf{R}\cdot$ et CO_2. Il résulte de cette décomposition que l'oxydation est irréversible. Ni $\mathbf{R}\cdot$ ni CO_2 ne sont réduits à un potentiel proche du potentiel standard de $\mathbf{RCO}^{2-}$. Pour un tel couple, la « vague » d'oxydation apparaîtra dans le voltamogramme cyclique, mais la vague de réduction sera absente dans la zone de potentiel proche de $E^\ominus$ (figure B6.3).

Éléments sous droits d'auteur



(a) Oxydation par l'eau

La réaction des métaux avec l'eau ou un acide aqueux est en fait une oxydation du métal par l'eau ou les ions hydrogène, parce que la réaction globale est l'un des processus ci-dessous (et des processus analogues pour des ions métalliques plus chargés) :



$$\mathbf{M}(s) + H_2O(l) \longrightarrow \mathbf{M}^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) + OH^-(aq)$$



$$\mathbf{M}(s) + H^+(aq) \longrightarrow \mathbf{M}^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

Ces réactions sont thermodynamiquement favorables lorsque **M** est un métal du bloc *s* autre que le béryllium, ou un métal de la première rangée du bloc *d* du Groupe 4 jusqu'au Groupe 7 au moins (Ti, V, Cr, Mn). Un grand nombre d'autres métaux donnent des réactions similaires, mais avec des nombres différents d'électrons transférés. Voici un exemple dans le Groupe 3 :



$$2Sc(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Sc^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

Lorsque le potentiel standard de réduction d'un ion métallique en métal est négatif, le métal devrait être oxydé dans de l'acide 1 M avec dégagement de H_2. Cependant la réaction peut être lente, et dans ce cas il faut prendre en considération le rôle de la surtension, comme nous l'avons déjà expliqué.

Bien que les réactions du magnésium et de l'aluminium avec l'air humide soient spontanées, on peut utiliser ces deux métaux pendant des années en présence d'air et d'oxygène. Ils résistent parce qu'ils sont **passivés**, ou protégés contre ces réactions, par un film d'oxyde imperméable. L'oxyde de magnésium et l'oxyde d'aluminium forment tous deux une peau protectrice sur le métal. Une passivation du même type se produit avec le fer, le cuivre et le zinc. Lors du processus d'« anodisation » d'un métal, dans lequel le métal est utilisé comme anode (le site de l'oxydation) d'une cellule électrolytique, l'oxydation partielle produit un film dur et régulier sur sa surface. L'anodisation est particulièrement efficace pour la protection de l'aluminium.

(b) Réduction par l'eau

Le potentiel très positif de l'équation 13 montre que l'eau acidifiée est un mauvais réducteur, sauf vis-à-vis des oxydants forts. Un exemples de ceux-ci est Co^{3+}(aq), pour lequel $\boldsymbol{E}^{\circ}$ (Co^{3+}, Co^{2+}) = **+1,92 V**. Il est réduit par l'eau avec dégagement de O_2 :



$$4Co^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4Co^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \qquad E^{\circ} = +0{,}69\ V$$

Ce $\boldsymbol{E}^{\circ}$ est très proche de la surtension nécessaire pour obtenir une vitesse de réaction significative. Comme la réaction produit des ions H^+, une diminution de l'acidité favorise l'oxydation, parce que la diminution de la concentration des ions H^+ favorise la formation des produits.

Seuls quelques oxydants (Ag^{2+} en est un autre exemple) peuvent oxyder l'eau assez rapidement pour donner des vitesses appréciables de dégagement de O_2 : les surtensions nécessaires ne sont pas atteintes par de nombreux réactifs. De fait, plusieurs couples rédox utilisés régulièrement en solution aqueuse ont des potentiels standard supérieurs à **1,23 V**, parmi lesquels Ce^{4+}/Ce^{3+} (**+1,76 V**), le couple de l'ion dichromate acidifié $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ (**+1,38 V**) et le couple de l'ion permanganate acidifié MnO_4^-/Mn^{2+} (**+1,51 V**). L'origine de la barrière de réaction est due au fait qu'il faut transférer quatre électrons et former une double liaison oxygène-oxygène.

Étant donné que les vitesses des réactions rédox sont souvent contrôlées par la lenteur de la formation de la liaison oxygène-oxygène, la recherche de bons catalyseurs pour le dégagement de O_2 reste un défi pour les chimistes inorganiciens. On a fait quelques progrès en utilisant des complexes de ruthénium. On peut citer parmi les catalyseurs existants les revêtements d'anode, dont on comprend relativement mal le fonctionnement, utilisés dans les cellules d'électrolyse industrielle de l'eau. Il y a aussi le système enzymatique du dispositif de dégagement de O_2 du centre photosynthétique des plantes. Ce système est fondé sur le manganèse, avec quatre niveaux d'oxydation identifiables (voir le paragraphe 19.11). La Nature, qui est élégante et efficace, est aussi complexe, et les biochimistes et les chimistes bioinorganiciens n'élucident que lentement le processus de la photosynthèse.

Éléments sous droits d'auteur

L'eau peut agir comme réducteur (c'est-à-dire être oxydée par d'autres espèces) si la surtension nécessaire peut être dépassée.

(c) Domaine de stabilité de l'eau

Un réducteur capable de réduire rapidement l'eau en H_2 ou un oxydant capable de l'oxyder rapidement en O_2 ne peuvent pas exister en solution aqueuse. Le **domaine de stabilité** de l'eau, qui est ombré dans la figure 6.8, est la gamme des valeurs du potentiel et du **pH** pour lesquelles l'eau est thermodynamiquement stable vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction.

On trouve les limites supérieure et inférieure du domaine de stabilité en cherchant la façon dont ***E*** dépend du **pH** pour les demi-réactions concernées. Ainsi, toute espèce dont le potentiel est plus élevé que celui donné dans l'équation 13 peut oxyder l'eau avec un dégagement de O_2. Cette expression définit donc la limite supérieure du domaine de stabilité. De même, la réduction de H^+(aq) en H_2 peut être provoquée par tout couple dont le potentiel est plus négatif que celui donné par l'équation 12. Cette expression donne donc la limite inférieure du domaine de stabilité.

Les couples thermodynamiquement instables dans l'eau se trouvent à l'extérieur des limites définies par les droites de la figure 6.8. Ces couples contiennent ou bien un réducteur trop fort (au-dessous de la droite de production de H_2), ou bien un oxydant trop fort (au-dessus de la droite de production de O_2). On représente le domaine de stabilité de l'eau « naturelle » en ajoutant deux droites verticales à **pH = 4** et à **pH = 9,** qui marquent les limites des **pH** que l'on trouve couramment dans les lacs et les rivières. Ce type de diagramme est largement utilisé en géochimie, comme nous le verrons au paragraphe 6.10.

Le domaine de stabilité de l'eau représente le domaine de pH et de potentiel de réduction où les couples ne sont pas oxydés par les ions H^+ ni ne réduisent les ions H^+.

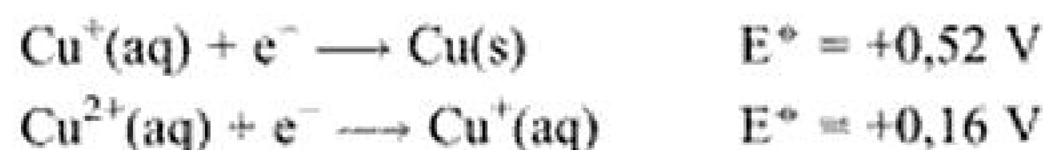
6.6 Dismutation

Comme ***E***° (Cu^+, Cu) = **+0,52 V** et ***E***° (Cu^{2+}, Cu^+) = **+0,16 V**, et que ces deux potentiels se trouvent dans le domaine de stabilité de l'eau, les ions Cu^+ n'oxydent ni ne réduisent l'eau. Malgré cela, Cu(I) n'est pas stable en solution aqueuse parce qu'il subit une **dismutation**, une réaction rédox dans laquelle le degré d'oxydation d'un élément est simultanément augmenté et diminué. En d'autres termes, l'élément qui subit une dismutation sert à la fois de réducteur et d'oxydant pour lui-même :



$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Cette réaction est la différence de deux demi-réactions :



$$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = +0,52\ V$$
$$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq) \qquad E° = +0,16\ V$$

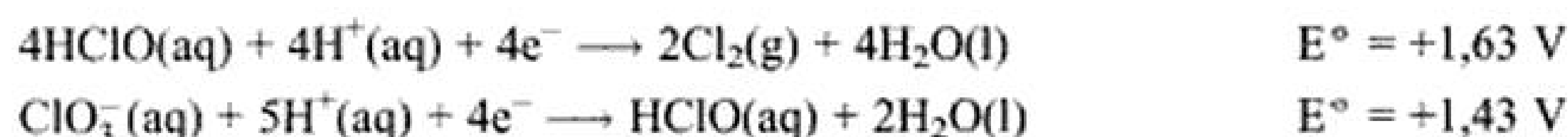
La dismutation est spontanée parce que $\boldsymbol{E° = (0,52\ V) - (0,16\ V) = +0,36\ V}$. Nous pouvons obtenir une description plus quantitative de la position de l'équilibre en utilisant la relation de l'équation 9 avec $\nu = 1$ pour obtenir $\boldsymbol{K = 1,3 \times 10^6}$ **à 298 K.**

L'acide hypochloreux subit lui aussi une dismutation :



$$5HClO(aq) \longrightarrow 2Cl_2(g) + ClO_3^-(aq) + 2H_2O(l) + H^+(aq)$$

Cette réaction rédox est la différence des deux demi-réactions :



$$4HClO(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2Cl_2(g) + 4H_2O(l) \qquad E° = +1,63\ V$$
$$ClO_3^-(aq) + 5H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow HClO(aq) + 2H_2O(l) \qquad E° = +1,43\ V$$

Ainsi, globalement $\boldsymbol{E° = (1,63\ V) - (1,43\ V) = +0,20\ V}$, donc $\boldsymbol{K = 3 \times 10^{13}}$ **à 298 K.**

Éléments sous droits d'auteur

Exemple 6.5 Estimer l'importance de la dismutation

Montrez que les ions manganate(VI) sont instables par rapport à la dismutation en Mn(VII) et Mn(II) en solution aqueuse acide.

Réponse La réaction globale doit comporter la réduction d'un Mn(VI) en Mn(II) compensée par l'oxydation de quatre Mn(VI) en Mn(VII). L'équation est donc



$$5\ HMnO_4^-(aq) + 3\ H^+(aq) \longrightarrow 4\ MnO_4^-(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

On peut exprimer cette réaction sous forme de la différence des deux demi-réactions de réduction



$$HMnO_4^-(aq) + 2\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}63\ V$$



$$4\ MnO_4^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 4\ HMnO_4^-(aq) \qquad E^\circ = +0{,}90\ V$$

La différence des potentiels standard est +0,73 V, donc la dismutation est à peu près complète ($K = 10^{50}$ à 298 K, car $\nu = 4$). Une conséquence pratique de cette dismutation est qu'on ne peut pas obtenir de concentrations élevées d'ions MnO_4^{2-} en milieu acide et qu'il faut les préparer en milieu basique.

Autotest 6.5 Les potentiels standard des couples Fe^{2+}/Fe et Fe^{3+}/Fe^{2+} sont respectivement −0,41 V et +0,77 V. Fe^{2+} peut-il se dismuter dans les conditions standard ?

6.7 Oxydation par l'oxygène atmosphérique

Il faut prendre en considération l'éventualité d'une réaction entre les solutés et O_2 dissous (équation 13) lorsque la solution est chauffée dans un récipient ouvert ou qu'elle est, d'une façon ou d'une autre, exposée à l'air. Considérons par exemple une solution contenant Fe^{2+}. Le potentiel standard de Fe^{3+}/Fe^{2+} est **+0,77 V**, donc dans le domaine de stabilité de l'eau, ce qui suggère que Fe^{2+} peut exister dans l'eau. Nous pouvons en outre en déduire que l'oxydation du fer métallique par H^+ ne peut aller au-delà de Fe^{2+}, parce que l'oxydation de ce dernier en Fe^{3+} est défavorable (de 0,77 V) dans les conditions standard. Mais le tableau change considérablement en présence de O_2. En fait, Fe(III) est la forme la plus courante du fer dans la croûte terrestre, et la plus grande partie du fer dans les sédiments déposés par les eaux se trouve sous forme de Fe(III). La réaction



$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

est la différence des deux demi-réactions :



$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1{,}23\ V - (0{,}059\ V)pH$$



$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +0{,}77\ V$$

ce qui signifie que E° **= +0,46 V** et que l'oxydation de Fe^{3+} par O_2 est spontanée (à **pH = 0**). Toutefois, **+0,46 V** n'est pas une surtension assez élevée pour une réaction rapide, et l'oxydation atmosphérique de Fe(II) en solution aqueuse est lente en l'absence de catalyseurs. A **pH = 7**, E **= (0,82 V) − (0,77 V) = +0,05 V** : la réaction est moins spontanée et moins probable. Il est donc possible d'utiliser des solutions aqueuses de Fe^{2+} dans les procédures de laboratoire sans précautions particulières autres que de maintenir un **pH** acide.

Éléments sous droits d'auteur



Comme dans cet exemple, on écrit parfois les degrés d'oxydation au-dessous (ou au-dessus) des espèces. La notation

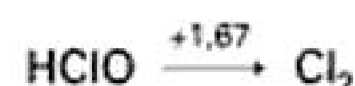


signifie



$$ClO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \qquad E^\circ = +1,20\ V$$

De même ;



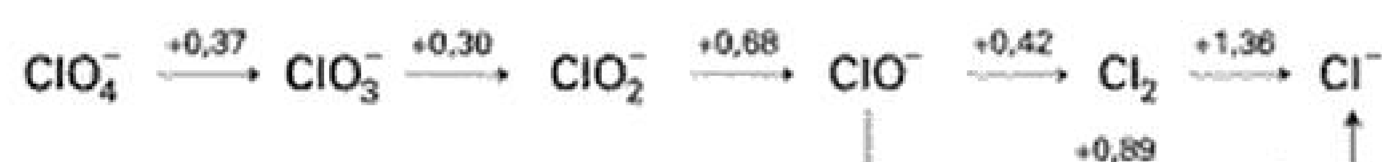
signifie



$$2HClO(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ = +1,63\ V$$

Comme dans cet exemple, la conversion d'un diagramme d'un diagramme de Latimer en une demi-réaction implique souvent la nécessité d'équilibrer les éléments en y incluant les espèces prédominantes en solution aqueuse acide (H^+et H_2O). On équilibre ensuite les charges électriques en ajoutant le nombre approprié de e^-. L'état standard de ce couple comprend la condition **pH = 0**.

En solution aqueuse basique, (ce qui correspond à **pH = 14**), le diagramme de Latimer du chlore s'écrit



On remarque que la valeur du couple Cl_2/Cl^- est la même qu'en milieu acide, parce que la demi-réaction correspondante n'implique pas de transfert de proton. En milieu basique, les espèces prédominantes en solution sont OH^- et H_2O, et on utilise donc ces espèces pour équilibrer les équations des demi-réactions. Par exemple, la demi-réaction du couple ClO^-/Cl_2 en milieu basique est



$$2ClO^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 4OH^-(aq) \qquad E^\circ = +0,42\ V$$

L'état standard de cette réaction comprend la condition **pOH = 0**, c'est-à-dire **pH = 14**.

Un diagramme de Latimer représente schématiquement les potentiels standard des couples : les degrés d'oxydation décroissent de gauche à droite et les valeurs numériques des E° en volts sont écrites au-dessus de la droite qui joint les espèces du couple.

(a) Espèces non adjacentes

Le diagramme de Latimer ci-dessus contient les potentiels standard de deux espèces non adjacentes (le couple ClO^-/Cl^-). Cette information est redondante, mais on l'inclut souvent par commodité pour les couples utilisés couramment. Pour calculer le potentiel standard d'un couple d'espèces non adjacentes lorsqu'il n'est pas indiqué explicitement, nous utilisons l'équation 5 ($\Delta_r G^\circ = -\nu F E^\circ$) et le fait que $\Delta_r G^\circ$ de deux étapes successives est la somme des valeurs de chaque étape :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^{\circ\prime} + \Delta_r G^{\circ\prime\prime}$$

Pour trouver le potentiel standard d'un processus composite, nous convertissons les valeurs des E° de chaque étape en valeurs de $\Delta_r G^\circ$ en les multipliant par le facteur $-\nu F$

Éléments sous droits d'auteur

convenable, nous les additionnons et nous convertissons à nouveau la somme en E° pour le couple non adjacent en divisant par $-\nu F$ correspondant au transfert d'électrons global :

$$-\nu FE^{\circ} = -\nu' FE^{\circ\,\prime} - \nu'' FE^{\circ\,\prime\prime}$$

Comme les facteurs $-F$ s'annulent et que $\nu = \nu' + \nu''$, le résultat final est

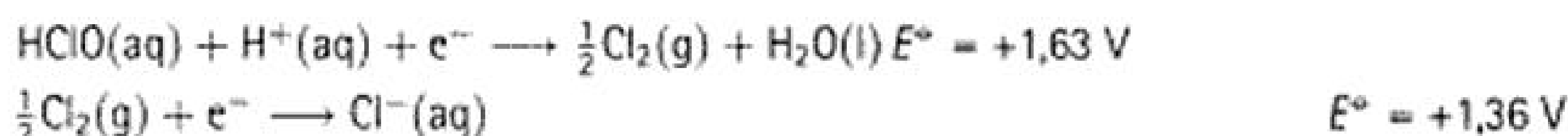
$$E^{\circ} = \frac{\nu' E^{\circ\,\prime} + \nu'' E^{\circ\,\prime\prime}}{\nu' + \nu''} \qquad (15)$$

Le potentiel standard d'un couple impliquant des espèces dont les degrés d'oxydation ne sont pas adjacents peut être calculé à partir des valeurs intermédiaires en convertissant les potentiels en enthalpies libres ; on peut aussi utiliser directement l'équation 14.

Exemple 6.7 Trouver E° pour des degrés d'oxydation non adjacents

Utilisez le diagramme de Latimer pour calculer la valeur de E° pour la réduction de HClO en Cl^- en solution aqueuse acide.

Réponse Le degré d'oxydation du chlore varie de +1 à 0 dans la première étape (ν'= 1) et de 0 à −1 (ν'' = 1) dans l'étape suivante. D'après le diagramme de Latimer donné ci-dessus dans le texte, nous pouvons écrire



$HClO(aq) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O(l)$ $E^{\circ} = +1{,}63$ V

$\frac{1}{2}Cl_2(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(aq)$ $E^{\circ} = +1{,}36$ V

Nous voyons que ν'= 1 et ν'' = 1, donc ν = 2. Le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$ est

$$E^{\circ} = \frac{E^{\circ\,\prime} + E^{\circ\,\prime\prime}}{2} = \frac{1{,}63\ \text{V} + 1{,}36\ \text{V}}{2} = +1{,}50\ \text{V}$$

Autotest 6.7 Calculez E° pour la réduction de ClO_3^- en HClO en solution aqueuse acide.

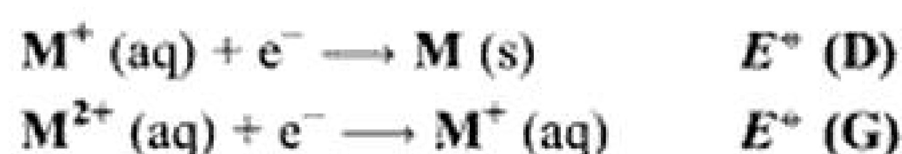
(b) Dismutation

Considérons la dismutation



$$2\,M^+(aq) \longrightarrow M(s) + M^{2+}(aq)$$

Cette réaction est spontanée si $E^{\circ} > 0$. Pour analyser ce critère en fonction du diagramme de Latimer, nous exprimons la réaction globale sous forme de la différence de deux demi-réactions :



$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$ E° (D)

$M^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow M^+(aq)$ E° (G)

Les lettres **D** et **G** se rapportent aux positions relatives, à droite et à gauche, des couples dans le diagramme de Latimer (rappelez-vous que l'espèce la plus oxydée se trouve à gauche). Le potentiel standard de la réaction globale est

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{D}) - E^{\circ}(\text{G}) \qquad (16)$$

qui est positif si E° (D) > E° (G). Nous pouvons en conclure qu'*une espèce a tendance thermodynamiquement à se dismuter en ses deux voisines si le potentiel à droite de l'espèce est supérieur au potentiel à sa gauche.*

Un exemple réel est H_2O_2 qui a tendance à se dismuter en O_2 et H_2O en milieu acide :



$$O_2 \xrightarrow{+0{,}70} H_2O_2 \xrightarrow{+1{,}76} H_2O$$

Éléments sous droits d'auteur

Index des formules

E : structure électronique ; L : structure de Lewis ; P : préparation ; S : structure.

Ag

Ag^{2+} 194
$[Ag(CH_2Cl_2)][OTeF_5]$ 397
Ag_2HgI_4 623-4
AgI 47S
$[Ag(NH_3)_2]^+$ 308S
$Ag(NO_3)$ 355
Ag (Formules contenant -)
  $[C_6H_6Ag]^+$ 159S
  $KAgF_4$ 411
  $RbAg_4I_5$ 624

Al

AlB_2 340S, 370
$[Al(BH_4)_3]$ 274S
Al_4C_3 362
$Al_2(CH_3)_6$ 509, 518P
$Al(C_2H_5)_3$ 598
$Al(C_4H_9)_3$ 519
$Al_2(C_2H_5)_4H_2$ 275S
Al_2Cl_6 161S
$AlCl_3$ 316P
AlF_3 316
Al_2O_3 154, 181, 183, 316, 600, 624, 627
$[AlO_4]^{5-}$ 156S
$[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$ 156
$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ 367
$AlPO_4$ 369
$Al(mes)_3$ 518S
Al (Formules contenant -)
  $(C_2H_5)NAlCl_3$ 318P
  $[(CH_3)_3N]_2AlH_3$ 275S
  $Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$ 316
  $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ 367S
  $KAlSi_3O_8$ 367
  $LiAlCl_4$ 267P, 276P
  $LiAlF_4$ 270P
  $LiAlH_4$ 267, 269-70, 274-6
  $Li[Al(OEt)_4](thf)$ 269P
  $MgAl_2O_4$ 49S, 628
  Na_3AlF_6 183, 316
  $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ 369
  $NaAlSi_3O_8$ 367

As

$As(CH_3)_3$ 502S
$As(C_6H_5)_3$ 278
$As_2(CH_3)_4Br$ 531P
$AsCl_4^-$ 379S
As_2O_3 387
As (Formules contenant -)
  GaAs 278

Au

$[Au(CN)_2]^-$ 184
$AuCl_3$ 355
$[AuI_2]^-$ 308S
Au (Formules contenant -)
  Cu_3Au 44

B

B_{12} 333S
$B_2(Bu)_4$ 336
$B_{10}C_2H_{12}$ 349S
$[B_3C_2H_5]^{4-}$ 350S, 565
$B(CH_3)_3$ 159-60S, 335P, 500, 517P
$B_4C_2H_6$ 349S
$B(C_6H_5)_3$ 510
$B(CH_3)_2(C_4H_9)$ 517P
$B_{10}C_2H_{10}(COOH)_2$ 350P
$B(CH_3)_3$ 517P
$B_{10}C_2H_{10}(NO)_2$ 350P
$B_{10}C_2H_{10}(Si(CH_3)_3)_2$ 351P
$B(C_2H_5)_3(et)$ 264
B_2Cl_4 335S
B_4Cl_4 335-6S
BF_3 68L, 75S, 121S, 123S, 128S, 161, 165L, 269, 333-4P
$[BF_4]^-$ 67S, 335S, 419
$B_{10}H_{14}$ 341S, 347
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 341-2S
B_2H_6 100S, 121S, 260S, 265, 270P, 272-3, 341S
BH_3 272-3, 502
BH_4^- 273
B_4H_{10} 341-2S, 345-7S
B_5H_9 341S, 343, 345S, 347
$[B_6H_6]^{2-}$ 341S, 343, 344E, 349S
B_5H_{11} 341-2S
B_6H_{10} 341S
$[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ 349S
BN 337P
BO 73
B_2O_3 333-4
$[B_3O_6]^{3-}$ 336S
$B(OCH_3)_3$ 336P
$B(OH)_3$ 271P
$[B_3O_3(OH)_4]^-$ 336S
B (Formules contenant -)
  CaB_6 340
  $CH_3CH_2BH_2$ 273
  Cl_4B_4 339
  $Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ 336
  $Cl_3B_3N_3H_3$ 338-9P
  $Cl_3B_3N_3H_9$ 339
  $F_3BS(CH_3)_2$ 272
  $H_3BN(CH_3)_3$ 272, 337
  $H_3B_3N_3H_3$ 338S
  H_2NBH_2 338
  H_3NBH_3 337
  H_3NBH_2COOH 338
  $H_2OB(OH)_3$ 336
  KBH_4 274
  $K[B_{11}H_{14}]$ 347P
  $Li[B(CH_3)_4]$ 335
  $Li[B(C_6H_5)_4]$ 510P
  $LiBH_4$ 270, 273
  $Li[BH_4](et)$ 269
  $Li[B_{11}H_{14}]$ 348
  $Li_2[B_{12}H_{12}]$ 348P
  $Li[BH(CH_3)_3](et)$ 267P
  $NaBH_4$ 274
  $Na_2B_4O_5(OH)_4$ 323
  $Na[HB(C_2H_5)_3](et)$ 264P
  $N_3B_3H_{12}$ 338
  $[NO][BF_4]$ 384S
  $[Zr(BH_4)_4]$ 274S

Ba

$BaBiO_3$ 634
$BaPbO_3$ 634
$BaSO_4$ 288
Ba (Formules contenant -)
  $YBa_2Cu_3O_7$ 632-3

Be

Be 287
$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ 365
Be_2C 70, 362
$Be(CH_3)_2$ 513-14
$Be(C_5H_5)_2$ 513-14S
$BeCO_3$ 289
BeH_2 103E
BeO 288
$Be_4O(O_2CCH_3)_6$ 289S

Bi

Bi 377S
Bi_4^{2-} 400-1S
$([BiBr_3]^{2-})_n$ 379
$[Bi_2Cl_8]^{2-}$ 320S
BiF_3 319S
BiF_5 378, 411
Bi_2O_3 387
$Bi(OC_2H_4OCH_3)_3$ 320S
$[Bi_6OH_{12}]^{6+}$ 320S
Bi (Formules contenant -)
  $NaBiO_3$ 319P

Br

Br_2 259, 409E
BrF_3 414
$[BrF_4]^-$ 417S
BrF_5 413S
BrO_3^- 425
BrO_4^- 426-7
Br (Formules contenant -)
  $(CH_3)_2COBr_2$ 164S
  $CsBrF_4$ 414P
  SiBrClFI 121S

C

C_{60} 123, 353
CBr_4 357
CCl_4 357, 423
CF_4 357
C_2F_4 428P
$[(CF_3CF_2O)_2PN]_n$ 389P
CF_3SO_3H 152S
CH_4 75S, 120S, 121S, 125S, 261S, 273
C_2H_2 121S
C_2H_6 120S
C_3H_8 275
C_8H_8 572S
$[C_6H_6Ag]^+$ 159S
$(CH_3)_3AlN(C_2H_5)_3$ 510P
$C_6H_4(As(CH_3)_2)_2$ 530S
$(CH_3)_2AsI$ 531P
CH_2BrCl 121-2
CHBrClF 120-1S
$CH_3CH_2BH_2$ 273
$CH_3CH_2SiH_3$ 277P
$[CH_3(CN)]$ 170L, 171
$(CH_3)_2CO$ 427P

Éléments sous droits d'auteur

$(CH_3)_2COBr_2$ 164E
$[(CH_3)_3CO]_3WW(OCMe_3)_3$ 298S
$CHClF_2$ 428P
CH_3MgBr 504P
$[CH_3Mn(CO)_4PPh_3]$ 485P
$(C_2H_5)NAlCl_3$ 318P
$[(CH_3)_3N]_2AlH_3$ 275S
$[(CH_3)_2NCO]$ 170L
$[(CH_3)_3N]_2GaH_3$ 275P
$((CH_3)_2N)_3PO$ 389
$[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ 461
$[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$ 304S
C_2H_5OH 269
$[(CH_3O)_2PN]_4$ 390
$[(CH_3)_2PN]_3$ 389S
$(CH_3)_3PbH$ 277
$(CH_3)_2SO$ 149, 171
$(CH_3)_3SiCl$ 412S
$(CH_3)_3SiCN$ 412S
$((CH_3)_3Si)_2NH$ 524P
$[(CH_3)_2SiO]_3$ 389
$[(CH_3)_2SiO]_4$ 524P
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ 524
$(CH_3)_3SiOSo(CH_3)_3$ 521
$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ 300
$(CN)_2$ 412
C_4N_4 160S
CO 66L, 89E, 90–1E, 92, 359, 544–5E
CO_2 75S, 119S, 121S, 134S, 154, 160L, 358–9
$C_2O_4^{2-}$ 384S
$(CO)_5MnSnCl_3$ 162S
$CO(NH_2)_2$ 360P
CS_2 361
$(C_{24})^+SO_3(OH)^-$ 353
C (Formules contenant –)
$[SO_3CF_3]^-$ 419

Ca

CaB_6 340S
CaC_2 362S, 363–4S
CaF_2 47S, 280, 333, 423
CaH_2 263
CaO 154, 627
$Ca_5(PO_4)F$ 376
$Ca_5(PO_4)_3OH$ 376
$CaSO_4$ 280P, 288
$CaSiO_3$ 376P
$CaTiO_3$ 48S, 629
Ca (Formules contenant –)
$CaTiO_3$ 629

Cd

$Cd_2(AlCl_4)_2$ 313P
$[CdBr_3(OH_2)_3]^-$ 243
CdI_2 310S, 314
CdO 314S
CdS 448

Ce

CeH_{2-x} 265
CeH_3 265
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ 219S

Cl

Cl_2 409E
Cl_4 357
$Cl_3Al(N(CH_3)_3)_2$ 316
Cl_4B_4 339
$Cl_2BCH_2CH_2BCl_2$ 336P
$Cl_3B_3N_3H_3$ 338S
$Cl_3B_3N_3H_9$ 339S
Cl_2CO 358S
ClF 413
ClF_3 413S, 414
ClF_6^+ 413
$(ClF_2)(SbF_6)$ 415S
$Cl_4GeNCCH_3$ 364
$[ClHCl]^-$ 262
ClO^- 425
ClO_2 418
Cl_2O_6 418
Cl_2O_7 427P
ClO_3^- 425
ClO_4^- 66L, 419–20, 426–7
$[Cl_2PN]_3$ 389S
$[Cl_2PN]_4$ 389S, 390
$(Cl_2PN)_n$ 389P
$ClSO_3^-$ 425
Cl (Formules contenant –)
CH_2BrCl 121–2
CHBrClF 120–1S, 121
$CHClF_2$ 428P
SiBrClI 121S

Co

Co^{2+} 194, 300P
$Co(C_5H_5)_2$ 355
$Co_3(CH)(CO)_9$ 574S
$Co(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3$ 562
$[Co_2(CO)_8]$ 547P, 549
$Co_4(CO)_{12}$ 81S, 572S, 576P
$[Co_6(CO)_{18}]^{2-}$ 70
$Co_3(CO)_9CH$ 81S
$[Co(COCH_3)(CO)_4]$ 555P
$[CoCO_3(NH_3)_4]^+$ 224P
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 212
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ 220, 223S
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ 191, 486
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ 224P
$[CoCl(NH_2)(NH_3)_4]^+$ 483P
$[CoCl(OH_2)_5]^+$ 468P
$[CoCl(bn)_2(OH_2)]^{2+}$ 479P
$[CoCl_2(en)_2]^+$ 224
$[Co(\eta^5-Cp)_2]$ 566
$[Co(\eta^5-Cp)_2]^+$ 543
CoF_3 414P, 428P
$[CoH(CO)_3]$ 585
$[CoH(CO)_4]$ 594P
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 493
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 211, 220
$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$ 360S
$[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ 360P
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ 468, 478P
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ 223S
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ 221
CoO 625
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$ 159S
$[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$ 483
$Co_2(PhC_2Ph)(CO)_6$ 563S
$[Co(edta)]^-$ 222S
$[Co(en)_3]^{3+}$ 224, 455–7
[Co(salen)(py)] 652S
Co (Formules contenant –)
$[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ 312P

Cr

Cr^{3+} 454
$Cr(\eta^6-C_6H_6)_2$ 563S
$Cr(CO)_5$ 551–2P
$Cr(CO)_6$ 547S
$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 448
$[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ 191
$[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ 486
$[Cr(\eta^5-Cp)(CO)_2(PPh_3)]$ 543
CrF_6 292
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 438, 443–8
$[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ 481, 494
Cr_2O_3 316, 423P, 625–7, 631
$Cr_2O_7^{2-}$ 155, 294, 298–9S
CrO_4^{2-} 293
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ 490
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ 316, 481
$[Cr(ox)_3^{3-}]$ 125S

Cs

$[Cs(18\text{-crown-}6)_2]^+$ 291S
CsBr 46S
$CsBrF_4$ 414P
CsCl 46S, 50, 287
CsH 265
CsI 46S
CsI_3 415L
Cs_4O_4 289
Cs_7O 289

Cu

Cu^{2+} 195
Cu_3Au 44
CuBr 411
$[Cu(CN)_2]^-$ 213S
CuCl 411
$[CuCl_4]^{2-}$ 597
CuF_2 411
$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ 419
CuI 112, 411
$[Cu(NH_3)_2]^+$ 308S
$[Cu(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$ 243
Cu_2O 112
CuO_4 632
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ 243, 457
Cu_2S 178
CuZn 44

F

F_2 86E, 92L
F_3BNH_3 334
$F_3BS(CH_3)_2$ 272
$F_5TeOTeF_5$ 397
$FXeN(SO_2F)$ 432P
$FXeN(SO_2F)_2$ 431S
F (Formules contenant –)
CHBrClF 120–1S
$CHClF_2$ 428P
ClF 413
ClF_3 413S, 414
ClF_6^+ 413
$(ClF_2)(SbF_6)$ 415S
CoF_3 414P, 428P
CrF_6 292
$CsBrF_4$ 414P
$HN(SO_2F)$ 432
HSO_3CF_3 411
$KAgF_4$ 411
K_2NiF_4 632
Na_3AlF_6 183, 316
$NaFeF_3$ 629
Na_3GaF_6 316
$[N(CH_3)_4]XeF_5$ 431P
$[NF_4^+][SbF_6^-]$ 379
OF_2 392–3, 417P
ONF 384S
$O_2SF(OH)$ 151S, 152
PF_3 379
SiBrClI 121S
$[SiF_6]^{2-}$ 160S
$[SO_3CF_3]^-$ 419

Fe

Fe^{2+} 294–5
Fe^{3+} 196, 205, 394
Fe_3C 363
$[Fe(C_5H_5)_2]$ 239
$Fe(C_5H_5)_2$ 537, 538S
$[Fe(\eta^4-C_8H_8)(CO)_3]$ 569
$[Fe(\eta^1-C_3H_5)(CO)_2(\eta^5-Cp)]$ 562S
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 192, 207
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 220, 245
$[Fe_2(CO)_9]$ 549, 572S
$[Fe_3(CO)_{12}]$ 577
$[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ 538S
$[Fe(CO)_4]^{2-}$ 554P
$[Fe(CO)_5]$ 216, 541, 547S, 548
$[Fe(CO)_3B_4H_8]$ 349S
$Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$ 541S
$[Fe_4(CO)_{12}(\mu_3-COAc)]^-$ 579S
$FeCl_3$ 423P
$[Fe_4(Co)_{12}(\mu_4-C)]^{2-}$ 579S
$[Fe_4(Co)_{12}(\mu_3-CO)]^{2-}$ 578S
$Fe(Cp)_2$ 125S
$[Fe(\eta^5-Cp)_2]^+$ 543
$FeCr_2O_4$ 294
$[Fe(NCS)(OH_2)_5]^{2+}$ 241
FeO 112, 182, 620, 625
Fe_2O_3 112
FeO_4^{2-} 293
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ 150S, 207P, 487
$Fe(OH)_3$ 205
$[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$ 156S
$[Fe(OH_2)_5OH]^{2+}$ 156S
$[Fe_2O(OH_2)_{10}]^{2+}$ 156S
FeS 47S, 112
FeS_2 310S
$[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ 660
$[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ 311P
$[Fe^{III}TMPyP]$ 611
$FeTiH_x$ 265
$Fe[ZnFe]_2O_4$ 629
$[Fe(bipy)_2(OH_2)_2]^{2+}$ 242S
$[Fe(porph)(Im)_2]$ 653S

Éléments sous droits d'auteur

- Fe (Formules contenant –)
  - $NaFeF_3$ 629
  - $Nd_2Fe_{17}B$ 637

Ga

- $Ga(C_2H_5)_3$ 509, 520P
- $Ga(CH_3)_3$ 502, 504P
- $GaCl_3$ 318P
- GaF_3 316
- $Ga(NO_3)_3$ 671
- Ga_2O_3 316
- Ga (Formules contenant –)
  - $[(CH_3)_3N]_2GaH_3$ 275P
  - $Li[Ga(C_2H_5)_4]$ 520P
  - $LiGaH_4$ 275
  - Na_3GaF_6 316

Ge

- Ge_9^{2-} 401S
- $Ge(CH_3)_4$ 506
- $GeCl_4$ 364
- $[Ge(\eta^1\text{-}Cp)(CH_3)_3]$ 570S
- GeH_4 260, 268, 274P, 277
- GeO_2 274
- Ge (Formules contenant –)
  - $Cl_4GeNCCH_3$ 364

H

- H_2 66L, 84E, 121S, 257–8, 269P
- H_3 94–6E
- H_3^+ 96–7
- $H_3BN(CH_3)_3$ 272, 337S
- $H_3B_3N_3H_3$ 338S
- HBr 259
- HCN 75S, 148
- $(H_3C)_3NBF_3$ 260
- HCO_2^- 359
- H_2CO_3 655
- HCl 121S
- $HClO$ 195, 197–8
- $HClO_3$ 420
- $HClO_4$ 419
- HF 89–90S, 143, 145, 171, 261S, 280P, 393, 426P
- HFO 424P
- H_2NBH_2 338
- H_3NBH_3 337S
- H_3NBH_2COOH 338
- $HN(SO_2F)$ 432
- H_2NSO_2OH 396P
- H_2O 75S
- H_2O 101–2, 121S, 133, 261S
- H_2O_2 121S, 394, 426P
- H_3O^+ 144
- $H_9O_4^+$ 144
- $H_2OB(OH)_3$ 336P
- $HOCH_2CH_2NH_2$ 184
- $HOCl$ 424P
- $H_2PO_2^-$ 388S
- H_3PO_3 152S, 388
- H_3PO_4 204
- H_2S 147, 184
- H_2S_n 280P
- $H_2S_2O_7$ 163
- H_2SO_3 153
- H_2SO_4 150S, 151, 267
- HSO_3^- 395S
- HSO_3CF_3 411
- H_2SeO_3 398
- $(H_3Si)_3N$ 365

He

- HeH^+ 256

Hg

- $HgBr_2$ 505
- $[Hg(CH_3)_2]$ 213S, 314
- $Hg(CN)_2$ 313P, 314
- HgI_2 314
- $Hg(N_3)_2$ 385S
- HgS 313, 448
- $[Hg_2(SMe_2)_6]^{2-}$ 516

I

- I_2 409E, 420
- IBr 413
- ICl 91E, 413
- I_2Cl_6 414S
- IF_7 411, 413S
- INO 384P
- IO_3^- 420
- IO_4^- 419–20, 426–7
- I (Formules contenant –)
  - $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ 419
  - KIO_3 407
  - $SiBrClFI$ 121S

In

- $InCl_5^{2-}$ 75S

Ir

- $[IrCl(CO)(NO)(PPh_3)_2]^+$ 546
- $[IrCl(CO)(PMe_3)_2]$ 492
- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ 257S, 542S, 543, 553
- $IrCl_2(H)(CO)(PPh_3)_2$ 558
- $[IrCl_3(PMe_3)_3]$ 224S

K

- $KAgF_4$ 411
- $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ 367S
- $KAlSi_3O_8$ 367
- $K[B_{11}H_{14}]$ 347P
- KBH_4 274
- $K[B_9H_{14}]$ 347
- K_3C_{60} 353
- K_8C 362S
- KCl 423
- KIO_3 407
- K_2MnO_4 293
- KNH_2 148
- $K_4[Ni_2(CN)_6]$ 290P
- K_2NiF_4 632S
- KO_2 287
- K_2Pb_5 400
- $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$ 109–10
- $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot H_2O$ 109S
- $K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]$ 561P
- K_4Si_4 369–70
- K (Formules contenant –)
  - NaK 290

La

- $LaNi_5H_6$ 265
- $[La(acac)_3(OH_2)_2]$ 322

Li

- Li_2 87
- $LiAlCl_4$ 267P, 276P
- $LiAlH_4$ 267, 269, 275–7
- $Li[Al(OEt)_4](thf)$ 269P
- $Li[B(CH_3)_4]$ 335P
- $Li[B(C_6H_5)_4]$ 510P
- $Li[B_{11}H_{14}]$ 348
- $Li_2[B_{12}H_{12}]$ 348P
- $LiBH_4$ 270, 273
- $Li[BH(CH_3)_3](et)$ 268P
- $Li[BH_4](et)$ 269
- $Li_4(CH_3)_4$ 148, 501S, 504–5
- $LiCl$ 268P, 351
- LiF 50, 269, 288
- $Li[Ga(C_2H_5)_4]$ 520P
- $LiGaH_4$ 275
- LiH 267–9, 273
- $Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$ 556
- Li_3N 267, 287
- Li_2O 288
- $LiOH$ 267P
- $LiVS_2$ 640

Ln

- $[Ln(OH_2)_n]^{3+}$ 322

Mg

- Mg 287
- $MgATP$ 668
- $MgAl_2O_4$ 49S, 628
- $MgBrF$ 517P
- $[Mg(C_5H_5)_2]$ 239
- $Mg(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$ 500
- $MgCO_3$ 58–9
- MgO 44, 178
- $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ 367
- $MgSO_4$ 288
- $MgSiO_3$ 157
- $MgZn_2$ 44
- $[Mg(edta)(OH_2)]^{2-}$ 289S
- Mg (Formules contenant –)
  - CH_3MgBr 504

Mn

- $MnBr(CO)_5$ 555P
- $Mn(C_5H_5)$ 564S
- $[Mn(CH_3)(CO)_5]$ 555P
- $[Mn_2(CO)_{10}]$ 549
- $[Mn(CO)_5]^-$ 554P
- MnF_4 294
- MnO 301, 631
- MnO_2 293
- MnO_4^- 187, 196, 293, 448–9
- MnO_4^{2-} 293
- $[Mn(OH_2)_5SO_4]$ 212S
- Mn (Formules contenant –)
  - $[CH_3Mn(CO)_4PPh_3]$ 485P
  - $(CO)_5MnSnCl_3$ 162S

Mo

- $[Mo_2(CH_3CO_2)_4]$ 305S
- $Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3$ 538S
- $[Mo(CN)_8]^{3-}$ 219S
- $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 295P
- $[Mo(CO)_6]$ 239, 300, 304, 552
- $Mo(CO)_5PPh_3$ 553
- $MoCl_2$ 303P
- $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ 303
- $MoFe_7S_8$ 668–9
- $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 299
- $Mo_2(O_2CCH_3)_4$ 304P
- $Mo_2(O_2P(OC_6H_5)_2)_4$ 495
- MoS_2 64, 217S, 310, 638–9
- $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ 312S, 399S
- $[MoS_4]^{2-}$ 312P
- Mo_6S_8 641
- $[Mo_2S(S_4)_2]^{2-}$ 312S
- Mo (Formules contenant –)
  - $Li[Mo(COCH_3)(CO)_5]$ 556
  - $PbMo_6S_8$ 641
  - $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 299S
  - $[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ 312P

N

- N_2 84–5, 87
- N_2^+ 92
- $N_3B_3H_{12}$ 338S
- $N(CH_3)_3$ 81S, 260
- $N(CH_3)_4^+$ 125S
- $[N(CH_3)_4]_2[Cl_3Ga_2Cl_3]$ 317P
- $[N(CH_3)_4]XeF_5$ 431P
- $[NCS]^-$ 220
- NCl_3 379
- NF_4^+ 379
- $[NF_4^+][SbF_6^-]$ 379
- N_2H_4 73, 386S
- NH_3 66L, 75S, 97–9, 121S, 127S, 131E, 144–5, 149, 165L, 260–1S, 278P, 381, 606–7P, 668P
- NH_4^+ 273
- $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 220
- $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]$ 652S
- NHF_2 121S
- NH_4NO_3 44, 203
- NH_2OH 203, 386–7
- NO 382–3
- NO_2 66L
- NO_2^- 75S
- NO_2 129S, 381–3
- N_2O 385P
- N_2O_4 121S, 384S
- NO_3^- 75S
- $[NO][BF_4]$ 384
- $NOCl$ 350
- NO_2F 69L
- $N(OH)(SO_3)_2^{2-}$ 386
- N (Formules contenant –)
  - $(CH_3)_3AlN(C_2H_5)_3$ 510
  - $[(CH_3)_2NCO]$ 170L
  - $((CH_3)_2N)_3PO$ 389
  - $[(CH_3O)_2PN]_4$ 390

Éléments sous droits d'auteur

$[(CH_3)_2PN]_3$ 389S
$Cl_3B_3N_3H_3$ 339
$[Cl_2PN]_3$ 389
$[Cl_2PN]_4$ 389S
C_4N_4 160S
$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ 220, 223S
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ 191, 486
$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ 224P
$[Co(NH_3)_5]^{2+}$ 493
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 211, 220
$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$ 360S
$[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ 360P
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ 478P
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ 223S
$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ 221
$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 448
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 438, 443-8
$[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ 481, 494
$[Cu(NH_3)_2]^+$ 308S
$[Cu(NH_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$ 243
$FXeN(SO_2F)$ 432P
$FXeN(SO_2F)_2$ 431S
$Ga(NO_3)_3$ 671
H_2NBH_2 338
$HN(SO_2F)$ 432
H_2NSO_2OH 396P
$HOCH_2CH_2NH_2$ 184
$[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ 469, 471P, 477P
ONF 384S
$O_2S(NH_2)OH$ 151
$Pb(N_3)_2$ 385S
$[PdCl_2(NH_3)_2]$ 136-8
$[Pd(OH_2)_4]^{2+}$ 302S
$[Pd(PPh_3)_4]$ 491
PN 389
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 308
$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ 490
$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$ 163S
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ 378S
$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}$ 302S
$[Ru_2(NH_3)_{10}(pyz)]^{5+}$ 461S
$(SN)_n$ 402S
$S_4N_4SO_3$ 402S
$[Ta_2(N)Br_8^{3-}]$ 298S
$Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ 325S
VS_2 639

Na

Na_3AlF_6 183, 316
$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ 369
$NaAlSi_3O_8$ 367
$NaBH_4$ 274
$NaBiO_3$ 319P
Na_2C_2 363P
$Na[C_{10}H_8]$ 500-11
$Na[(CH_3)_2As]$ 531P
NaCl 50, 423
$NaFeF_3$ 629
Na_3GaF_6 316
NaH 263, 267-8
$Na[HB(C_2H_5)_3](et)$ 264P
$NaHSO_4$ 267P
NaK 290
$NaNH_2$ 290P
Na_2O_2 287
$NaOCH_3$ 268P
Na_5Zn_{21} 44

Nb

$[Nb(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)_3]$ 565
$[Nb_6O_{19}]^{8-}$ 299
NbS_2 639

Nd

$Nd_2Fe_{17}B$ 637
$[Nd(OH_2)_9]^{3+}$ 218

Ni

$[NiBr_4]^{2-}$ 208, 301
$[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ 565S
$[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ 396P
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ 208
$[Ni(CN)_5]^{3-}$ 216S, 469-70
$[Ni(CO)_4]$ 119S, 125S, 138-9, 211, 220, 300, 537S, 547P
$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ 576P
NiF_2 430
$[Ni(IO_6)]^-$ 419
NiO 625
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ 468
$[Ni(OH_2)_5(NH_3)]^{2+}$ 469, 471P, 477P
$[Ni(OH_2)_4(phen)]^{2+}$ 246
$Ni(PF_3)_4$ 379
$[Ni(P(OEt)_3)_4]$ 491
$[Ni(PR_3)_2(CO_2)]$ 360S
NiS 47S
$Ni(cod)_2$ 562S
$[Ni\{P(^tBu)_3\}_4]$ 552
Ni (Formules contenant –)
$K_4[Ni_2(CN)_6]$ 290P
K_2NiF_4 632S
$LaNi_5H_6$ 265

O

O_2 86E
O_2^+ 294
O_3 75S, 391L
$OC(OH)_2$ 153
OCS 121S
$[OC_5WHW(CO)_5]^-$ 261
OF_2 392-3, 417P
O_2F_2 417
$(OH)_2PHO$ 387
ONF 384S
$[O_2][PtF_6]$ 294
$O_2SF(OH)$ 151-2
$O_2S(NH_2)OH$ 151
$[O_3SONO]^-$ 384S
$O_3SOOSO_3^{2-}$ 398

Os

OsO_4 295
$[Os_3(H_2)(CH_3)(CO)_{10}]$ 578
OsO_4 399
$[Os(O)_2(py)_2(OC_{60}O)]$ 354S

P

P_4 73S, 376-7S
$P(C_2H_5)_3$ 278
PCl_3 121S
PCl_5 70L, 75S, 121S, 123S, 380
PCl_6^- 75S
$[PCl_4^+][PCl_6^-]$ 380
PF_3 67S, 379
$[PF_6]^-$ 419
PH_2 74
PH_3 204, 265, 278P, 388P
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 299S
PN 389
$P_4(NR)_6$ 389
$[P_2O_6]^{4-}$ 388S
$[P_2O_7]^{4-}$ 157-8, 388S
P_4O_{10} 380, 387S
$[P_4O_{12}]^{4-}$ 158S
PO_4^{3-} 66L
P_4O_6 387S
$POCl_3$ 121S
P_4S_{10} 402
P_4S_3 402S
P (Formules contenant –)
$[(CH_3)_2N]_3PO$ 389
$[(CH_3O)_2PN]_4$ 390
$[(CH_3)_2PN]_3$ 389S
$[Cl_2PN]_3$ 389
$[Cl_2PN]_4$ 389S
$H_2PO_2^-$ 388S
H_3PO_3 152S, 388
H_3PO_4 204
$Ni(PF_3)_4$ 379
$[Ni(P(OEt)_3)_4]$ 491
$[Ni(PR_3)_2(CO_2)]$ 360S
$[Ni\{P(^tBu)_3\}_4]$ 552
$(OH)_2PHO$ 387
$[PtBrCl(PR_3)_2]$ 215

Pb

Pb_5^{2-} 285
$Pb(CH_3)_4$ 503, 528
$Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ 529
PbF_2 627
PbF_4 315, 411
$PbMo_6S_8$ 641
$Pb(N_3)_2$ 385S
PbO 318-19S
PbO_2 319S
Pb_3O_4 318-19, 461S
Pb (Formules contenant –)
$(CH_3)_3PbH$ 277
K_2Pb_5 400

Pd

Pd 610
$PdCl_2$ 597
$[PdCl_2(NH_3)_2]$ 136-8
$[Pd(OH_2)_4]^{2+}$ 302S
$[Pd(PPh_3)_4]$ 491

Po

Po 392S

Pt

$[PtBrCl(PR_3)_2]$ 215S
$[PtCl_4]^{2-}$ 490
$[PtCl_6]^{2-}$ 123S, 309P
$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ 537S, 538S, 542
$[PtCl_2(NH_3)_2]$ 214S, 474, 671
$[PtCl_2(PEt_3)_2]$ 472
$[PtCl(dien)]^+$ 225S, 471
PtF_6 294, 411
$[PtI(dien)]^+$ 471
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 308
$[Pt(OH_2)_4]^{2+}$ 302S
$[Pt_2(\mu\text{-}P_2O_5H_2)_4]^{4-}$ 494
$[Pt(PPh_3)_4]$ 307
$[Pt(PPh_3)_2(C_{60})]$ 354S
PtS_2 310
$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ 470P
$Pt_3Sn_8Cl_{20}$ 318S
$[Pt(dien)(CH_3OH)]^{2+}$ 476
Pt (Formules contenant –)
$K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$ 109
$K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot H_2O$ 109S
$[O_2][PtF_6]$ 294

Pu

PuF_6 417P

Rb

$RbAg_4I_5$ 624
Rb_6O 289
Rb_9O_2 289-90S

Re

$[Re_2(CO)_{10}]$ 460S, 547P
$[Re_2Cl_8]^{2-}$ 220, 221S, 302-4S, 460S
$[Re(\eta^5\text{-}Cp)_2(Cl)]$ 565
$Re(\eta^5\text{-}Cp)O_3$ 543S
ReF_7 294
$[ReH_9]^{2-}$ 218, 219S, 292
ReO_3 629
$[ReOCl_6]^{2-}$ 218S
$[Re(O)_2(py)_4]^+$ 297S
$[Re(S_2C_2(CF_3)_2)_3]$ 217S
Re (Formules contenant –)
$[(C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ 461

Rh

$[RhCl(PPh_3)_3]$ 588
$[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ 595S
$[RhI_2(CO)_2]^-$ 596

Rn

RnF_2 432

Ru

$Ru(C_4H_4)(CO)_3$ 564S
$[Ru(\eta^4\text{-}C_8H_8)(CO)_3]$ 569S, 570S, 571
$Ru_3(CO)_{12}$ 547P
$[Ru_3(CO)_9C_{60}]$ 354S
$[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ 490
$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$ 163S
$[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 274, 302
$Ru(Cp)_2$ 124-5S
$RuH_2(PPh)_4$ 274P
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ 378S
$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}$ 302S

Éléments sous droits d'auteur

$[Ru_2(NH_3)_{10}(pyz)]^{5+}$ 461S
RuO_2 610
RuO_4 295
$[Ru(OH_2)_6]^{2+}$ 302S
$[Ru(SiCl_3)_2(CO)_2](PR_3)$ 480
$[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 225S, 391P, 450, 454, 493

S

S_2 391
S_8 391S
$[S_8][AsF_6]_2$ 401P
S_2Cl_2 393-4
S_2F_{10} 392
S_2F_2 392
SF_4 72, 75S, 392-3
SF_6 70L, 75S, 99E, 121S, 136, 392
$[S_2MoS_2CoS_2MoS_2]^{2-}$ 312P
S_2N_2 402S
S_4N_4 402S
$S_4N_4SO_3$ 402S
$(SN)_n$ 402S
SO_2 66L, 163L, 172, 182, 395L, 607P
SO_3 75S, 163L, 165L, 395S, 607P
SO_3^{2-} 66L, 75S
$(SO_3)_3$ 395S
SO_4^{2-} 66L
$S_2O_3^{2-}$ 152S, 398
$[SO_3CF_3]^-$ 419
S_2OCl_2 121S
$[SO_2F]^-$ 395S
S (Formules contenant –)
$(CH_3)_2SO$ 171
$ClSO_3^-$ 425
$(C_{24})^+SO_3(OH)^-$ 353
$F_3BS(CH_3)_2$ 272
$[Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4]^{2-}$ 660
$[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ 311P
$FXeN(SO_2F)$ 432P
$FXeN(SO_2F)_2$ 431S
$[Hg_2(SMe_2)_6]^{2-}$ 516
$HN(SO_2F)$ 432
H_2NSO_2OH 396P
H_2S 147, 184
H_2S_n 280P
H_2SO_3 153
HSO_3CF_3 411
NbS_2 639
NiS 47S
OCS 121S
$O_2SF(OH)$ 151-2
$O_2S(NH_2)OH$ 151
PtS_2 310

Sb

$Sb(C_4H_8)_3I_2$ 533P
$SbCl_5$ 172
SbF_3 379
$[SbF_5]$ 162P
$(SbF_5)_4$ 380S
$[SbF_6]^-$ 162
SbF_6 162P, 170L
SbH_3 279P
Sb_2O_3 387
$SbPh_5$ 75S 532
$Sb_2Ph_4Cl_6$ 532S
$[Sb_2(d\text{-}C_4H_4O_6)_2]^{2-}$ 226P
Sb (Formules contenant –)
$(ClF_2)(SbF_6)$ 415S
$[NF_4^+][SbF_6^-]$ 379

Sc

Sc 194
$ScCl_2$ 301
$ScCl_3$ 292
Sc_7Cl_{12} 303S

Se

Se 392S
Se_4^{2+} 401S
SeF_6 393
SeO_4^{2-} 398
$[Se_4][SO_3F]_2$ 401P
Se (Formules contenant –)
H_2SeO_3 398
$[WS(Se_4)_2]$ 400S

Si

Si 364P
SiBrClFI 121S
SiC 47S, 182, 365P
$Si_2(CH_3)_6$ 70, 72
$Si(CH_3)_4$ 500, 502S, 522
$Si(CH_3)_3(C_6H_5)$ 523P
$[Si(C_6H_5)(C_6H_4O_2)_2]^-$ 162S
$SiCl_4$ 121S, 182, 268, 364
$SiCl_2(CH_3)_2$ 522
SiF_6 72L
$[SiF_6]^{2-}$ 160S, 364
Si_2H_6 72
SiH_3 458
Si_3H_8 275
SiH_4 260, 268P, 276-7
Si_4H_{10} 276
$SiHCl_3$ 276
Si_3N_4 365
SiO 389
SiO_2 182, 276, 366
SiO_4 366-7
$[SiO_4]^{4-}$ 365
$[Si_6O_{18}]^{12-}$ 365S
$Si(OH)_4$ 150S, 600
Si (Formules contenant –)
$CH_3CH_2SiH_3$ 277P
$(CH_3)_3SiCl$ 412S
$(CH_3)_3SiCN$ 412S
$((CH_3)_3Si)_2NH$ 524P
$[(CH_3)_2SiO]_3$ 389
$[(CH_3)_2SiO]_4$ 524P
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ 524P
$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ 300
$(H_3Si)_3N$ 365
$KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$ 367S
$KAlSi_3O_8$ 367
K_4Si_4 369-70
$Mg_3(OH)_2Si_4)_{10}$ 367
$MgSiO_3$ 157
$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ 369
$NaAlSi_3O_8$ 367
$[Ru(SiCl_3)_2(CO)_2]$ 480

Sm

$SmCo_5$ 637
Sm_2O_3 355

Sn

S_n 391S
Sn^{4+} 318P
Sn_9^{4-} 285, 400-1S
$Sn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ 529S
$SnCl_2$ 165L
$[SnCl_3]^-$ 162S, 318S
$SnCl_4$ 318
$SnCl_4(OPMe_3)_2$ 318
$[(SnCl)_2(Pt(SnCl_3)_2)_3]$ 318S
SnH_4 277
$SnPh_4$ 505
Sn (Formules contenant –)
$(CO)_5MnSnCl_3$ 162S
$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ 470P
$Pt_3Sn_8Cl_{20}$ 318

Ta

$[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$ 462S
$[Ta(\eta^5\text{-}Cp)_2(CH_3)(CH_2)]$ 565S
$[Ta_2(N)Br_8]^{3-}$ 298S
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$ 299
TaS_2 637-9

Tc

TcF_6 294

Te

Te 392
Te_2Br 392
TeF_6 393
Te_2I 392S
$Te(OH)_6$ 419

Th

$ThCl_4$ 325S
$Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ 325S
ThO_2 325S
$[Th(ox)_4(OH_2)_2]^{4-}$ 219

Ti

TiC 181
$[TiCl_2(\eta^5\text{-}Cp)_2]$ 565
$TiCl_2$ 300P
$TiCl_3$ 598
$TiCl_4$ 292
$Ti(\eta^1\text{-}Cp)_2(\eta^5\text{-}Cp)_2$ 539S
$[TiCp_2Se_5]$ 399S
TiO 301, 626S
TiO_2 48S, 292
$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ 228
Ti (Formules contenant –)
$CaTiO_3$ 48, 629
$FeTiH_x$ 265

Tl

$Tl(CH_3)_3$ 521
TlI 318P
TlI_3 315
TlOH 317

U

UBr_4 324S
$[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ 543, 563S
UCl_4 324-5S
UCl_6 325S
UF_6 414P
$[UO_2(NO_3)_2(OH_2)_4]$ 325
$[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ 218S

V

V^{3+} 300P
VF_5 292
VO 626
V_2O_3 627
V_2O_5 157
VO^{2+} 296
$[VOCl_4]^{2-}$ 296S
$[VO_2(OH_2)_4]^+$ 157S, 297S
VS_2 639
V (Formules contenant –)
$LiVS_2$ 640

W

WC 363
$[W(CH_3)_6]$ 292, 543
$W(CO)_5(C(OCH_3)Ph)$ 557
$[W(CO)_3(H_2)(PPr_3)_2]$ 258S
$W(CO)_5PPh_3$ 469P
$[W(CO)_4(phen)]$ 451
$[W_2Cl_9]^{3-}$ 304S
$W(\eta^3\text{-}Cp)(\eta^5\text{-}Cp)(CO)_2$ 539S
$[W(\eta^5\text{-}Cp)_2(H)_2]$ 565
WO_3 619-20
$[W_6O_{19}]^{2-}$ 299
$[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ 299S
$[W_2(py)_4Cl_6]$ 304S
WS_2 217S
$[WS(Se_4)_2]$ 400S
W (Formules contenant –)
$((CH_3)_3CO)_3WW(OCMe_3)_3$ 298S
$[((CH_3)_2N)_3WWCl(N(CH_3)_2)_2]$ 304S
$[OC_5WHW(CO)_5]^-$ 261

Xe

XeF_2 430S, 432
XeF_4 75S, 121S
XeF_5^- 431S
XeF_6 430S
XeF_8^{2-} 431S
$[XeF][AsF_6]$ 432P
XeO_6^{4-} 431L
Xe (Formules contenant –)
$FXeN(SO_2F)$ 432P
$FXeN(SO_2F)_2$ 431S
$[N(CH_3)_4][XeF_5]$ 431P

Y

$YBa_2Cu_3O_7$ 632-3S

Éléments sous droits d'auteur

Yb

[Yb(acac)$_3$OH$_2$] 322S

Zn

Zn(CH$_3$)$_2$ 515
ZnCl$_2$ 314
ZnI$_2$ 314
ZnO 47S, 112, 258, 312P, 314
ZnS 46S
Zn (Formules contenant –)
CuZn 44
FeZnFe$_2$O$_4$ 629
MgZn$_2$ 44
Na$_6$Zn$_{21}$ 44

Zr

[Zr(BH$_4$)$_4$] 274
[Zr(CH$_3$)$_6$]$^{2-}$ 217S
ZrCl 303P
ZrCl$_4$ 423P
[Zr$_6$Cl$_{18}$C]$^{4-}$ 304
[Zr(Cp)$_2$(CH$_3$)(thf)]$^+$ 598S
[Zr(η^5-Cp)$_2$(CH$_3$)$_2$] 571
ZrH$_x$ 265S
ZrO$_2$ 423, 619, 627
[Zr(ox)$_4$]$^{4-}$ 219S

Éléments sous droits d'auteur

Index des sujets

(T) signifie tableau. Les références principales sont en caractères gras.

- abondance
  - éléments des groupes du bore et du carbone 331-2
  - en fonction du numéro atomique des éléments 4(T)
  - énergie de liaison nucléaire et 286
  - par rapport à la présence dans les systèmes vivants 646
- absorption, spectre d'
  - $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 448
  - rubis 454
- accepteur d'un solvant, nombre 172
- accepteur, atome **211**
- acceptrice, bande
  - semi-conducteur dopé **112**
- accumulateur au plomb 319
- acétaldéhyde, synthèse 597-8
- acétate à partir du monoxyde de carbone, ion 359
- acétique, acide
  - ordre des comportements acides dans 148
  - synthèse Monsanto 596-7
- acide aminosulfurique 151-2
- acide borique 336
- acide carbonique, acidité 153
- acide éthylènediaminetétraacétique 221-1
- acide fluorosufurique 151-2
- acide méthanesulfonique, acidité comparée avec l'acide trifluorométhanesulfonique 411
- acide phosphoreux 152, 387
- acide trifluorométhylsulfonique 152
- acides 143-176
  - nom des 678
  - *voir aussi* acides aqua ; acides de Brønsted ; acides durs ; acides de Lewis ; acides forts ; acides faibles
- acides aqua, force des **150-1**
- acides conjugués **144-5**
- acides de Brønsted **143-9**
  - acidité de Lewis 159
  - forces 145-6
  - hydrure de bore 347
  - variations périodiques 149-58
- acides durs 167-9
- acides faibles **147**
- acides forts **146**
- acides mononucléaires **151**
- acides mous 167-9
- acidité des halogènes 164-5
- actinides **10**, **320**, 324-6
- activation, paramètres d'
  - substitution dans les complexes carrés plans 475(T)
- activation
  - de C–H, composé organométallique de lanthanide 572
  - de l'azote 377-9
  - des complexes octaédriques 478-81
- activité optique des composés chiraux **125**
- addition du chlorure d'hydrogène à la borazine **339**
- addition oxydante **257-8**
  - catalytique 591, 596
  - du dihydrogène aux métaux 491
  - de l'hydrogène aux complexes métalliques 558
  - métaux nobles du bloc *d* ***308-9***
  - réactions rédox **491-3**
- adénosine triphosphate (ATP) 158
  - dans la fixation de l'azote 668
- adénosine, rôle de la coenzyme B_{12} 666
- affinité électronique A_e **29-30**
  - de l'atome d'hydrogène 255
- alanine, complexes avec le cobalt 456
- albite 367
- alcalino-terreux, métaux
  - composés organométalliques 513-15
  - oxydes 399
- alcalins, métaux
  - hydrures 264
  - composés d'intercalation des chalcogénures 640(T)
  - dérivés organométalliques 511-13
  - oxydes 399
  - solutions dans les éthers et les alkylamines 290
- alcalures riches en métal 289-91
- alcènes
  - hydrogénation 591-3, 606
  - ligands 561
  - métathèse **560**
  - polymérisation 598-600
  - prochiralité **592-3**
- alcynes, ligands 563
- alkylaluminiques, synthèse 509, 518
- alkylboranes et arylboranes, synthèse avec le réactif de Grignard 335
- alkyle, ligands 558-9
- alkylhydrazines, réducteurs 386
- alkylidène, ligands 559-60
- alkylidyne
  - complexes des métaux du bloc *d* 297-8
  - ligands 560
- alkyllithium
  - composés 285
  - méthyllithium 501
- alkylphosphines, rôle dans la formation des clusters 304
- alliage palladium-argent, purification de l'hydrogène 265
- alliages **43-4**
  - cuivre-or, défauts 618
  - palladium-argent 265
- allotropiques, formes
  - arsenic, antimoine et bismuth 377
  - oxygène 390
  - phosphore 376
  - sélénium 392
- Allred, A.L. 31
- Allred-Rochow, définition de l'électronégtivité **31-2**
- alumine, catalyseur 600
- alumine-α 316
- alumine-β, dopant 623
- alumine-γ 317
- aluminium (Al)
  - carbure 362
  - composés alkylaluminiques 509, 518
  - composés organométalliques 517-20
  - extraction par réduction utilisant l'électrolyse 178, 183, 315-16, 333
  - halogénures, acides de Lewis 161
  - hydrures 274-5
  - oxyde propriété amphotère 155-7
  - spectre d'émission des rayons X 109
  - volatilité et pyrométallurgie 180-1
  - passivé 194, 284-5
  - point de fusion 316
- aluminosilicates **366-9**
- ambidents, ligands 221
- américium (Am) 325-6
- amine-boranes **337**
- aminoacides, classification 647(T)
- aminoborane 338
- ammoniac
  - comme base de Brønsted 144
  - comme base de Lewis 159
  - diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires 131
  - exemple de composé riche en électrons 260, 278
  - forme et angles de liaison 75
  - groupe ponctuel 121(T)
  - orbitales moléculaires 130-1
    - combinaisons 127
  - procédé Haber pour la synthèse 375
  - rotation d'ordre trois 118
  - solvant pour les métaux alcalins 171
  - spectre photoélectronique 97-8
  - structure 261
  - structure de Lewis 66
  - synthèse 278, 606-7
- ammoniac-borane 337
- ammoniac-carboxylborane 338
- ammonium, ion
  - chlorure, structure de chlorure de césium 46
  - forme 77
  - nitrate 48
  - médiamutation 203
  - quaternaire, symétrie 125
- amphiprotiques, composés **144**
- amphotère, caractère
  - des éléments du Groupe 12 314
  - des oxydes **154-5**
- analogies isolobales, incorporation d'hétéroatomes dans les clusters métalliques 574
- angle de cône
  - des complexes de nickel 552(T)
  - de Tolman, pour les ligands 480(T)
- angle de pince
  - ligand ion carbonate 360
  - ligand chélatant **222**
- angles de liaison des composés hydrogénés 261(T)
- anhydrase carbonique 655-7
- anions
  - interhalogènes 416(T)
  - métal-carboxylates 554
  - radicaux 511-13
  - taille par rapport à l'atome parent 25-6
- anodisation d'un métal 194
- anomalies structurales, prévision de la force des oxoacides 153
- antiferromagnétisme **630**
  - des oxydes des métaux 3*d* 627
- antifluorine, structure de l'45(T) **47**
  - oxyde de lithium 288
- antimoine (Sb) 377
  - composés organométalliques 532
  - oxydes 387
  - pentafluorure 162, 170, 380
  - pentoxyde, caractère amphotère 155
  - rayon covalent 71(T)
  - stibine 278-9
- applications médicales 671
- approximation orbitalaire **82**

Éléments sous droits d'auteur

argent (Ag)
  catalyseur de la production d'oxyde d'éthylène 586
  chlorure
    enthalpie réticulaire 56(T)
    structure de wurtzite 47
  complexe benzénique de l'ion Ag^+ 159
  degré d'oxydation 300
  électrolytes solides 623-4
  énergie d'ionisation 34
  oxydation de l'eau par Ag^{2+} 194
  tétraiodomercurate(II) 623
argon(Ar) 429
armes thermonucléaires, formation des isotopes de l'hélium 254
aromatiques, interconversion par les zéolites 608-9
arsabenzène 531
arsanes 531
arsanes en chaîne 533
arsenic (As) 377
  composés organométalliques 530-1
  dans un cristal de silicium 618
  dopant pour les semi-conducteurs au silicium 112
  oxydes 387
  rayon covalent 71(T)
arsine 278-9
astate (At) 406
atome donneur **211**
atomes hydrogénoïdes **10**
  structure 10-17
atomes polyélectroniques **10** 17-32
attaque électrophile sur l'oxygène du carbonyle 556
attaque nucléophile
  addition oxydante 491-2
  sur les ligands coordinés, réaction catalytique 589-90
  sur les métaux carbonyles 578
Aufbau, principe de l'20
auto-ionisation du trifluorure de brome 414
autoprotolyse **145**
axe de rotation d'ordre n, C_n **118**
axe de roto-réflexion S_n 120
  et chiralité 125
  voir aussi complexes chiraux
azote (N) 375
  acide nitreux 384
  acide nitrique, réactions produisant des oxydes d'azote 383
  complexes
    nitrato 325
    nitruro de l'osmium **298**
    nitruro des métaux du bloc *d* 297-8
  composés avec le bore 337-9
  composés avec le carbone 361
  composés avec le phosphore 389-90
  composés avec le silicium 365
  description de la molécule diatomique par la liaison de valence 78
  diagramme de Frost 200
  dioxyde 384
  énergie d'ionisation et configuration électronique 28
  énergie de liaison 89
  enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  fixation biologique 668-9
  force des liaisons
    des liaisons doubles et triples 93
    des liaisons simples et doubles 73
  halogénures 379
  ion nitrate, hybrides de résonance et structure de Lewis 68
  ion nitrite, structure de Lewis 66(T)
  molécule, structure de Lewis 66(T)
  nitrures de bore 337
  oxyde nitrique, rôle biologique 385
  protonation de l'ion nitrure 267
  rayon covalent 71(T)
  solution solide interstitielle avec le nickel 44
  spectre photoélectronique 84-5
azoture 385-6
  degré d'oxydation de N dans l'70
Bailar, torsion de **484**
balance de Goüy 231
bande **106**
bande *d* 106
bande de conduction 107
  des composés d'intercalation 640-1
bande de Soret
  de la chlorophylle 670
  du cytochrome P-450 664
bande donneuse des semi-conducteurs **112**
bande *p* ***106***
bande *s* ***106***
bandes d'orbitales moléculaires 105-10
Bartlett, Neil 429-30
baryum (Ba)
  carbonate de, décomposition 59(T)
bases conjuguées **144-5**
bases de Brønsted **143-9**
  protonation 267
  sulfure d'hydrogène 280
bases de Schiff, complexes du cobalt 652-3
bases dures 167-9
bases faibles **147**
bases fortes **147**
bases molles 167-9
basicité des métaux 554-5
benzène(tricarbonyl)molybdène(0) 541
béryl 365
béryllium (Be)
  carbure 362
  composés du
    propriétés 289
    structure 288
  affinité électronique 30
  énergie de première ionisation 28
  formation de carbone à partir de 6
  configuration de l'état fondamental 20
  hydrure, description des orbitales moléculaires 103
  composés organométalliques 513-14
  oxyde, caractère amphotère 155
  passivation 287
  source 365
bicarbonate à partir du dioxyde de carbone 359
Big Bang **3**
bioctaèdre
  partage des arêtes 304
  partage des faces 304
bipyramide pentagonale, complexes heptacoordinés 218
bipyramide trigonale, structure
  carbonyles 547
  cluster platine-étain 318
  complexe de Pt(II) 470
  interhalogènes 413
  ion borohydrure 342
  pentahalogénures du groupe de l'azote 380
  pentaphénylarsenic 532
bismuth (Bi) 319-20
  cluster anionique 401
  conductivité électrique 115
  nombre d'oxydation 374
  degrés d'oxydation 315-16
  oxydes 387
  récupération 316, 377
  dans le traitement des ulcères gastriques 671
blocs **9**
boîte à gants à atmosphère inerte **508**
boranes 270-5
  liaison et structure 340-5
  moléculaires et anioniques 341
  réactions avec les borohydrures 347
  réactions caractéristiques 345-8
  relations structurales entre les espèces 346
boranes, structure arachno **343**
borates
  esters **336**
  polynucléaires 336-7
bore (B)
  borazine 338
  borures métalliques 340
  composés azotés 337-9
  composés organométalliques 517
  configuration de l'état fondamental 20
  énergie de première ionisation 28
  formation dans la combustion de l'hélium 6
  groupe de symétrie icosaédrique 123
  halogénures, acides de Lewis 161
  hydrures 261
  groupe ponctuel 121(T)
  obtention à partir du borax 333
  oxyde, enthalpie de dissociation 73
  solution solide interstitielle avec le nickel 44
  trifluorure 68, 128
  acide de Lewis 161
  groupe ponctuel 121(T)
  structures de résonance 68
  trihalogénures, propriétés 334(T)
  voir aussi boranes, borates
Born, interprétation de **10-11**, 34
Born-Haber, cycle de **52-3**
  pour la formation des ions aqua des lanthanides 322
Born-Mayer, équation de **56-7**, 58
Born-Oppenheimer, approsimation de **487**
borohydrures
  liaison et structure 340-5
  réactions caractéristiques 345-8
borures des métaux électropositifs 340
Bosch, Carl 278
brome (Br)
  enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  formation de complexes acide-base de Lewis 164-5
  rayon covalent 71(T)
  récupération à partir de l'eau de mer 408
bromite 425
Brønsted, Johannes 142
BV, *voir* orbitale moléculaire vide de plus basse énergie
cadmium (Cd)
  composés organométalliques 515-16
  dismutation 313
  obtention 312-13
  oxyde, coordination octaédrique 314
  sulfure
    structure de sphalérite 636-7
    structure de wurtzite 636-7
cadmium, ion
  enthalpie d'hydratation 313
  potentiels standard 313
cage sodalite **369**
cage α **369**
calcium (Ca)
  biochimie du 648-9
  décomposition du carbonate 59
  complexe avec l'ion éthylènediaminetétraacétate 289
  carbure de, structure 362
californium (Cf) 326
capture des neutrons
  formation des éléments par – 6
  dans la formation des éléments lourds 7
caractère noble des métaux du bloc *d* 308-9
caractère nucléophile des composés organométalliques 507-9
caractère χ d'une opération 688
caractères **127**
carbènes de Fischer **556**, 559
carbènes de Schrock **560**
  structure 559
carbonate, ligand 360
carbonates, décomposition thermique 58-9
carbone (C)
  CH_2, angles de liaison 103
  configuration de l'état fondamental 21
  enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  fibres de 356
  noir de 356
  obtention 333(T)
  promotion, description par la liaison de valence 79
  rayon covalent 71(T)
  réducteur pour le traitement des minerais des métaux 178
  solutions solides interstitielles 44

Éléments sous droits d'auteur

sous-oxyde (C_2O_3) 358
carbone, dioxyde de
centre de symétrie 119
application de la règle d'exclusion 134
comme acide de Lewis 160
groupe ponctuel 121(T)
carbone, monoxyde de
enthalpie de liaison 89
structure de Lewis 66
comme ligand 544-6
orbitales moléculaires 90-1
groupe ponctuel 121(T)
réducteur 358-9
carbonylation réductrice **547**
carbonyle(s)
insertion **485**
du bloc *d* 544-57
halogénures **358**
métal
règle des 18 électrons et formules 542
attribution de la symétrie moléculaire à partir des spectres de vibration 138
de la Période 4 541(T)
propriétés et réactions 549-57
structure 547-9
synthèse 547
carboranes **349-51**
carboxypeptidases 656-8
carburant pour fusées, hydrogène 256-7
carbures 361-4
carbures interstitiels **363**
carbures métalloïdiques **361**
carbures salins **361**, 362-3
cassitérite (SnO_2) 351
catalyse 583-613
cytochrome P-450 664-5
dismutation du peroxyde d'hydrogène 394-5
énantiosélective **592-3**
hétérogène 600-11
catalyse hétérogène 600-11
catalyse homogène 588-600
polymérisation des alcènes 598-9
exemples 587(T)
catalyse rédox 658-71
catalyseur de Wilkinson 592
catalyseur multiphasique **600**
catalyseur uniforme **600**
catalyseurs **583**
à l'argent 586
au cobalt 594-5
au cuivre 522
pour la conversion de NO en azote et oxygène 385
au rhodium 592-3
complexes de zirconium 598-9
d'hydrogénation 264-5, 606
DiPAMP 593
durées de vie des 587
impuretés comme 586
métaux *d*, pour la production des diamants 352
poisons des 584
pour la formation de O_2 194
pour la production d'ammoniac 278
pour la production du soufre 184
précurseurs 595
sélectifs **586-7**
zéolite 367
caténation **73**
des anions des composés métalliques du bloc *s* 287
des composés organométalliques de l'arsenic 533
des composés organométalliques du germanium 525-6
des composés organométalliques du silicium 525-6
cations
du Groupe 2, complexes avec les ligands crypt et couronne 289
interhalogène 414(T)
métalliques 284
taille, par rapport aux atomes parents 26
cellule chlore-soude 407-8
cellule galvanique pour la mesure des enthalpies libres de réaction 185-6
cémentite 363
centre de couleur **618-19**
centre de symétrie *i* 119
comparaison de l'activité IR et Raman 134
centre F **618**
centre réactionnel de la chlorophylle 671
céramiques **634**
cérium (Ce)
hydrures 265
ion Ce^{4+} 322
séparation des autres lanthanides 321
césium (Cs)
bromure, enthalpies réticulaires 56(T)
chlorure
coordinence (8,8) 50
structure 45(T), 46
réaction spontanée avec l'oxygène 284
chaîne de transport électronique des cytochromes 661-4
chalcogènes **390-402**
mous 636-7
champ des ligands
dédoublement du —
couleur du rubis 317
distance HO-BV 238-9
paramètres **227-9**
énergies de stabilisation (ESCL) **229**
théorie **227**, **236-40**
transitions **443-7**
champ fort
théorie du champ cristallin **229-31**
limite du champ fort, transition du champ des ligands **445**
changements conformationels induits par la fixation d'ions calcium 648
charbon actif 356
charbon, récupération du 351
charge formelle *f 68*
charge nucléaire effective **18**, 19(T), 21
et énergie de première ionisation 26-7
chaux, réaction avec les silicates lors de la réduction du fer 182
chélate(s) **221**
effet **243**
isomérisation du ligand 483-4
Chevrel, R. 641
chimie bioinorganique 645-74
chimie de coordination des éléments du Groupe 12 314
chimisorption **604-6**
chirales, molécules **125**
chiralité
et isomérie 223-6
et isomérie optique 224-6
chiraux, complexes **224**
dichroïsme circulaire des 455-6
chlorate (ion), structure de Lewis 66
chlore (Cl)
diagramme de Latimer en milieu acide 197-8
diagramme de Latimer en milieu basique 198
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
rayon covalent 71 (T)
chlorite, ion 425-6
chlorofluorocarbures 428
chlorophylle 289, 669-71
chromatographie par échange d'ions
séparation des actinides 326
séparation des lanthanides 321, 323
chrome (Cr)
complexe porphyrine 653-4
Cr(III), rubis 454
dans l'alumine-α 316
minéraux 291(T)
polyoxométallates 298-9
spectre d'absorption de $[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$ 448
chrysotile 367
cinabre (HgS) 313
cinétique
alcoolyse de l'hydrure de silicium 277
effet isotopique **254**, 509
formation d'hydrure par synthèse directe 267
processus rédox 189-93
réactions de substitution 468
du silicium 523
cisplatine 671
classification de Goldschmidt **168-9**
clathrates **262-3**
cluster étain-platine, structure de bipyramide trigonale 318
clusters 285
à trois métaux 307
bore 339-45
carbone 353
complexes fer-soufre 311-12
décompte des électrons de valence et structure 573(T)
du bloc *p* 400-2
liaisons métal-métal dans les 302-3
platine-étain rubidium et césium 289-90
tétraédrique, B_4Cl_4 335
tungstène et molybdène 303
voir aussi métallique(s), clusters
clusters nus **285**
anions du bloc *p* 400
cobalamine **666-7**
cobalt (Co)
catalyseurs 594-5
Co^{2+}, acide de Lewis 159
coenzyme B_{12}, rôle 666-8
complexes de Co(III)
octaédriques 483
stéréochimie des réactions d'hydrolyse 481-2
complexe avec l'alanine, analyse par dichroïsme circulaire 456
structure cristalline, polytypes 39
minéraux 291(T)
modèle pour la fixation biologique de l'oxygène 651-3
oxydation de l'eau par Co^{3+} 194
coenzyme B_{12} 666-8
combinaison directe
bore et métaux 340
formation de carbures 363
pour la synthèse de composés
hydrogénés 267
halogénures 280
eau 279
synthèse de carbonyles 547
xénon et fluor 430
combinaisons linéaires de symétrie adaptée
construction des orbitales moléculaires à partir de — 130-2
d'orbitales atomiques **126**
des orbitales σ des ligands 237
combinaisons linéaires d'orbitales atomiques **82**
combustion de l'hydrogène et formation des éléments par fusion 5-6
combustion nucléaire 5-6
complexe binucléaire 460-2
complexe octacyanomolybdate 295
complexes **159**
à valence mixte **461-2**
binucléaires 460-2
carrés plans 214-15
définition **159**
des métaux *d* 211-50, 467-98
linéaires 308
formation des 172, 215-18
influence des potentiels 207-8
réaction acide-base de Lewis **165**
phosphorescents 453-4
réactions des 240-7
spectres électroniques 443-59
tétraédriques 214
complexes à 16 électrons 542-3, 558
coordinativement insaturés 588
complexes alkyl carbonyle, réaction de substitution 485
complexes antiprismatiques carrés 218
complexes cage **219**
du silicium 524
complexes carbonato des métaux 360
complexes carrés plans 214-15, 234-5
coordinativement insaturés 588
des métaux du bloc *d* 302
du platine 671
des métaux de la mine du platine et de l'or 308-9
à 16 électrons 542
réactions de substitution 471-6
complexes carrés plans, équation de vitesse de la réaction de substitution d'ordre un 476

Éléments sous droits d'auteur

complexes coordinativement insaturés **588**
complexes cyano du bloc *d* 295(T)
complexes de Werner 538, 543, 546, 562
complexes diccordinés du mercure 314
complexes dodécaédriques 218
complexes fluoro du bloc *d* 295(T)
complexes homoleptiques
carbonyles **544**
cyclopolyènes 563
complexes octaédriques 216-17
fluorure d'aluminium 316
ion borohydrure 343
coiffés 218
carbonyles 547
métaux du bloc *d* 302
disulfures 310
substitution des – 476-85
complexes oxo mononucléaires des métaux du bloc *d* 296-7
complexes paramagnétiques **231-3**
du xénon 431
complexes pentacoordinés
hydrure d'aluminium ou de gallium 275
désoxymyoglobine 651
platine 470
silicium 524
stéréochimie 482
complexes pentammine du ruthénium et de l'osmium 302
complexes polymétalliques **219-20**
complexes tétragonaux 234
complexes thiométallates, synthèse 312
comportement protique **269**
composés binaires des éléments du bloc *s* 287-8
composés de coordination **211**, 678
mononucléaires, noms des 680-1
polynucléaires, nom des 681
composés déficitaires en électrons 10, **260**
du groupe du bore 516-21
composés diméthylés
béryllium 501
dichlorosilane 524
magnésium 501
sulfoxyde, comme solvant 170-1
zinc 499
composés équilibrés en électrons
groupe du carbone 521-30
hydrures du groupe du carbone 275-7
hydrogène **260**
composés intermétalliques **44**
$LaNi_5$ 265
composés ioniques
formules chimiques 677
des Groupes 1, 2 et 12 511-16
composés métalliques du cyclobutadiène 564
composés moléculaires de l'hydrogène **259**, 260-3
composés non-stœchiométriques **620-1**
composés organométalliques du bloc *s*
nomenclature 500
structure et liaison 501-2
composés oxo
du bore 336-7
du vanadium 297
composés riches en électrons **260**
Groupes 15/V à 17/VII 277-80
groupe de l'azote 530-3
composés sandwich coudés 565-6
composés sous-valents **74**
condensation rédox **576**
conducteurs
graphite 352
hydrures métalliques 265
voir aussi supraconducteurs
conduction dans les monoxydes 3*d* par le mécanisme de saut 626
conduction des oxydes riches en métal 289-90
conductivité à haute température, doublet de Cooper 632
conductivité électrique
du graphite 352-3
des polyiodures solides 416
des monoxydes 3*d* 626
variation de l'arsenic au bismuth 373
conductivité
influence de la température et intervalle de bande 108-9
de l'oxyde de titane 301
configuration de l'état fondamental
des atomes du bloc *d* 21-2
du sodium 21
configuration électronique
à partir du moment magnétique 232-3
de l'état fondamental 22
de l'ion H_3^+ 96-7
des métallocènes 567(T)
configurations
atomiques **17**
d^2, termes 440-3
d^8 des complexes formés par les métaux 3*d* 215-16
congénères **9**
constante d'acidité **145**
espèces représentatives dans l'eau 146(T)
constante d'autoprotolyse K_e **145**
des solvants, et fenêtre de discrimination 149
constante de basicité **145**
constante de dédoublement hyperfin **458-9**
constante de dissociation K_d **241**
constante de force de liaison *k* *132*
constante de formation **241-3**
des complexes de l'éthylènediaminetétraacétate avec les métaux alcalins 289
constante de normalisation *N* *10-11*
constante de Rydberg **12**
constantes de formation partielles **241**
constantes de vitesse d'ordre deux des réactions de sphère interne 491(T)
constantes d'équilibre
des réactions des ions métalliques avec l'éthylènediamine 249
et potentiels standard 188
contraction lanthanide **25**
et rayons atomiques 43
coopérativité **650**
hémoglobine et myoglobine 654
coordination octaédrique de l'oxyde de cadmium 314
coordinence (4,4), structure de wurtzite 47
coordinence (6,6) **46**
coordinence **36**, **212**
des complexes des lanthanides 322
des composés du thorium 325
des solides ioniques 44-5
élevée, structure des complexes 218-13
et constante de Madelung 55
et rayon atomique 42-3, 49
facteurs déterminants 212-13
faible 213
métallique et liaison covalente 45
variations pour les métaux du bloc *d* 295
corindon 316
structure 626-7
corrélation de spin **21**
costante de Madelung *A* 54-5, 55(T)
couche complète **21**
règle de l'octet 65
couche de valence **23**
couches **12-13**
couplage de Russell-Saunders **439**, **455**
couplage hétéronucléaire, résonance magnétique nucléaire 685
couplage *jj* 439
couplage spin-orbite **439**
couplage spin-spin, résonance magnétique nucléaire 684-5
constante de couplage *J* 684-5
couple d'énantiomères **224**
couple rédox **185**
coupure dissymétrique **272-3**
coupure hétérolytique
de la liaison des hydrures
transfert d'hydrure 268
transfert de proton 268
des hydrures, et caractère protique 269
coupure homolytique
hydrogène 257-8
hydrures 268
et caractère radicalaire 269
coupure réductrice des liaisons carbone-hydrogène acides 512
coupure symétrique **272**
croisement intersystème **453-4**
cryolite, utilisation pour la réduction de l'alumine 183
2,2,2-crypt, complexes avec les cations alcalins 400
cryptands bicycliques, complexes avec les métaux alcalins 289
cuboctaèdres, structure des borures métalliques 340
cuivre (Cu)
alliages
avec l'or 618
avec le nickel 43
avec le zinc 43-4
bis(salicylaldéhyde-imine)cuivre(II) 458
catalyseurs 522
complexes de Cu(II) catalyseurs 597-8
composé intermétallique avec l'or 44
dans l'hémocyanine 650
difluorure 411
dismutation 195
extraction par réduction 178, 182
minéraux 29(T)
oxydation atmosphérique 196-7
réducteur 383
réduction hydrométallurgique de Cu^{2+} 258
curium (Cm) 325-6
cyanure de méthyle comme solvant 171
cycle corrine 668
cycles hétéroatomiques neutres 401-2
cycloocta-1,5-diène (cod), complexes 562
cyclopentadiényle, composés
bis(cyclopentadiényl)(tétracrbonyl)difer(0) 541
métallo 564-5
structure 515
cystéine, cytochrome P-450 665
cytochromes
chaîne de transport électronique 661-4
P-450 664-6
Day, Peter 461
décomposition du carbonate de strontium ($SrCO_3$) 58(T)
décompte des électrons de valence 539-43
dédoublement des orbitales *d* des compexes carrés plans 234-5
défaut de Frenkel **617**
défaut de Schottky **617**
défaut par échange d'atomes **618**
défauts de Wadsley **619**
défauts étendus **616**, 619-20
défauts extrinsèques **616**
ponctuels 618-19
défauts intrinsèques **616**
ponctuels 616-7
défauts ponctuels **616**
dans NiO 625
défauts
influence sur la diffusion 623
et non-stœchiométrie 625-6
déformation de Peierls **110**, 639
déformation tétragonale 234-5
degré d'oxydation **69**
+3 des métaux du Groupe 13/III 316-17
chlore 418
composés du fluor 411
composés organométalliques de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth 530-1
de groupe des éléments du bloc *p* 332
éléments du bloc *s* 286
élevé des métaux du bloc *d* 292-300
et charges formelles des ligands 543-4
faible
gallium, indium et thallium 317-18
azote 385-6
germanium, organogermanes 532
groupe de l'azote 380

Éléments sous droits d'auteur

- halogènes 423-7
- hydrogène 332
- interconversion des espèces duchlore 422
- lanthanides 422
- métaux 3*d* 300-2
- métaux 4*d* et 5*d* 302
- métaux du bloc *d* 291
  - intermédiaire 300-2
  - stabilité dans un groupe 294-5
- mixte 317
  - oxyde de plomb 318
- soufre 398
- stabilités 60-1

délocalisation électronique et effets stériques 244
délocalisation et variation de l'acidité dans les boranes 347
deltaèdres **342**
demi-réactions **185**
demi-vie de $^{3}_{1}H$ 254
densité de courant d'échange **610-11**
densité de probabilité **10**
densité électronique 50
densités d'états ρ **108**
déplacement électrophile dans les réactions des boranes **348**
déplacements chimiques, résonance magnétique nucléaire 683-4
déprotonation des boranes 347
deutérium (^{2}H) 3-4, 254-5
- comparaison des propriétés physiques avec l'hydrogène 254

diagramme de corrélation **96**
- configurations d^1 et d^2 445
- fragment ML_5 460

diagramme de répartition des aicdes polyprotiques **147**
diagramme de Walsh **102**, 417
diagramme d'Ellingham **179-81**
- de l'oxyde d'aluminium et de ses congénères 333

diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires **83**, 85
- ammoniac 98-9, 131
- réaction du brome avec l'oxygène 164
- monoxyde de carbone 89, 545
- monoxydes des métaux du bloc *d* 626
- halogénures 409
- fluorure d'hydrogène 90

diagramme d'Orgel **446**
diagramme en volcan 605
diagramme ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program) 40
diagrammes de Frost **200-4**
- actinides en milieu acide 324
- azote 200
- degrés d'oxydation des oxoanions du soufre 398
- diagrammes conditionnels 203-4
- dismutation 420
- éléments du bloc *d*
  - groupe du chrome 294
  - première série 292-3
- éléments du groupe de l'azote 380, 389
- éléments du groupe de l'oxygène 394
- médiamutation 202
- métaux du bloc *p* 314-15
- molybdène 294-5
- oxoanions des halogènes 420-1
- oxygène 201
- tungstène 294-5

diagrammes de Pourbaix **205-6**
- oxydation d'un ligand tétradentate 296

diagrammes de Tanabe-Sugano **446**, 447, 726-31
diamagnétisme
- métaux alcalins dans les éthers et les alkylamines 290
- boranes 270
- complexes **231-3**

diamant 352-6
- intervalles de bande 111(T)
- obtention 351

diars 530-1
diastéréomères **226**
- complexe, ligands phospnine chiraux et alcène prochiral 593

diborane 100, 260, 270-3
dibore, tétrachlorure de 335-6
dicarbures **362**
dichlorure de disoufre 393-4
dichroïsme circulaire **455-7**
dichromate, préparation du 294
diène, ligands 562
diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) 603-4
diffraction des rayons X
- structure des boranes et des borohydrures par — 340
- détermination de structure par — 40, 44-5

diffraction du transporteur **108**
diffusion
- atome et ion 621-4
- coefficient **621-2**
- équation **621**
- mécanismes 623

digermaéthènes 529
dihalogénures, ions des métaux 3*d*, structures 300
dihydrogène, propriétés 256-9
dilithiométhane 511
disilaéthènes 527
dismutation **195-6**
- cadmium(I) 313
- ions aqua du cuivre et de l'or 308
- cations des métaux du bloc *d* 300
- formation des phosphines 278-9
- diagramme de Frost 202-3
- interprétation des diagrammes de Frost 420
- gallium et indium dans l'eau 317
- halogène(0) 424
- ions halogène(III) 425-6
- ions halogène(V) 426
- acide hypochloreux 195
- diagramme de Latimer 199-200
- ion mercure 313
- métaux carbonyles 556
- MnO_4^{2-} 293
- phosphore blanc 388
- oxoanion du xénon(VI) 431

dismutation de l'acide hypochloreux (HClO) 195
dissociation hétérolytique de l'hydrogène sur une surface d'oxyde de zinc 258-9
distannaéthènes 529
distribution de Fermi-Dirac **107**
- pour les semi-conducteurs intrinsèques 108-9

disulfures
- cristallins, préparation 637-8
- des méaux *d* 310-11

dodécacarbonyltrifer 577
domaine magnétique **630**
dopage **112**
doublet de Cooper **113**
- conductivité à haute température 632

doublet inerte, effet de **314-15**
- bismuth 319, 374, 378
- composés de l'indium(I) 528
- composés du plomb(II) 528
- composés du thallium(I) 528
- germanium 364

doublets libres **65**, 318
- et variation de la force des liaisons 73

Drago-Wayland
- équation **169-70**
- paramètres 170(T)

dureté
- conséquences chimiques 168-9
- interprétation 168

eau régale 308
eau
- angle de liaison 75
- description par des orbitales localisées 101-2
- description par la liaison de valence 79
- exemple de composé riche en électrons 260, 279
- groupe ponctuel 121(T)
- modes normaux 133
- orbitales hybrides 102
- réaction des métaux 286
- solubilité des cations alcalins dans l'— 288
- stabilité rédox dans l'— 193-7
- structure 261

eaux naturelles, chimie et diagrammes de Pourbaix 206-7
effet d'atome lourd **452**
effet de serre **359**
effet isotopique primaire **254**
effet Jahn-Teller **235-6**
- complexes halogénure du cuivre 301
- dynamique **236**

effet Meissner **632**
effet *trans* dans les complexes carrés plans **473-4**
effet tunnel dans les réactions rédox des protéines 662-3
effets isotopiques secondaires **254-5**
effets stériques
- de répulsion sur les ligands 552-3
- et délocalisation électronique 244
- sur les constantes de vitesse 474-5, 479-80, 492

efficacité catalytique 584-5
Eigen, Manfred 478
Eigen-Wilkins, mécanisme de **476-8**
einsteinium (Es) 326
électrocatalyse 609-11
électro-intercalation **640**
électrolyse **178**
électrolytes de squelette **624**
électrolytes solides 623-4
électronégativité de Mulliken (χ_M) 30(T), 31
électronégativité de Pauling χ_P 30-1, 74
- de l'atome d'hydrogène 255
- variation dans le tableau périodique 31(T)

électronégativité optique χ **449**
électronégativité χ **30-2**
- réactions des alkylaluminiques 515-6
- définition de Allred-Rochow 31
- et enthalpie de liaison 74
- du bore et de l'azote, influence sur les propriétés de la borazine 338-9
- et structure de Lewis 66
- optique **449**
- de l'oxygène et de l'azote 373-4
- de l'ion tétrahydroborate 273-4

électron-volt (eV) **26**
électrures **290-1**
éléments au-delà de l'américium 325-6
éléments chalcophiles **168-9**
éléments des groupes principaux **9-10**
- affinités électroniques 29(T)
- composés organométalliques 499-535

éléments du bloc *d* 21-2
- carbures 363-4
- composés organométalliques 537-81
- hydrures 264
- longueurs des liaisons métal-métal 285
- métaux 291-312
- potentiels standard 701-11

éléments du bloc *f*
- actinides, potentiels standard 713-14
- complexes des —
- spectres 454-5
- structure 217-19
- hydrures des —, structure 264
- lanthanides, potentiels standard 712
- métaux 320-6
- composés organométalliques 537-44

éléments du bloc *p*
- clusters nus 285
- composés cycliques et clusters 400-2
- composés organométalliques 509
- nomenclature 500
- groupes du bore et du carbone 331-72
- hydrures
  - réactions 271-3
  - stabilité 266
- métaux 314-20
- oxydes 394-8
- potentiels standard 695-700

Éléments sous droits d'auteur

- stabilité de la liaison élément-élément 303
- variations de l'enthalpie de liaison 73

éléments du bloc *s*
- hydrures
  - stabilité 266
  - structure 263(T)
- métaux 286-91
- potentiels standard 694
- solubilité des composés 62

éléments du Groupe 12 312-14
éléments du Groupe 13/III
- métaux 316-18
- constantes d'ionisation successives 28

éléments du groupe de l'azote (Groupe 15/V) 373-404
- complexes organométalliques 502
- composés riches en électrons 530-3
- formation des acides de Lewis 162-4

éléments du groupe de l'oxygène (Groupe 16/VI) 373-404
- acides de Lewis 162-4
- propriétés 390-402(T)

éléments du groupe du bore (Groupe 13/III) 333-51
- acides 161-2
- composés déficitaires en électrons 516-21
- hydrures 270-5
- complexes organométalliques 502
- éléments du bloc *p* 331-72
- propriétés 332(T)
- constantes d'ionisation successives 28

éléments du groupe du carbone (Groupe 14/IV) 351-70
- acides 161-2
- composés équilibrés en électrons 521-30
- composés organométalliques 502
- bloc *p* 331-72
- propriétés 332(T)

éléments électronégatifs **30**
- composés du carbone 356-61

éléments électropositifs **30**
éléments lithophiles **168-9**
éléments représentatifs **10**
éléments
- abondance
  - selon le numéro atomique 3-4
  - selon la présence dans les systèmes vivants 646
- classification 7-10
- origine 4-10
- propriétés électroniques 691-2

élimination de l'hydrogène en β **510**, 519, 563-4
élimination réductrice
- catalytique 591, 596
- réactions rédox **492-3**

élméments du groupe du zinc
- complexes organométalliques 502
- composés organométalliques 515-16

élongation antisymétrique d'une molécule linéaire **134**
élongation symétrique d'une molécule linéaire **134**
émeraude 365
empilement des sphères 36-9
énantiomères **125**
- résolution des – 226

énergétique
- de la catalyse 586
- de la liaison des ions 52-4

énergie coulombienne potentielle et enthalpie réticulaire 54
énergie d'activation
- de la diffusion 622
- des réactions rédox, processus de sphère externe 487-9

énergie d'appariement **230**
énergie de cohésion nucléaire et abondance des éléments 286
énergie de deuxième ionisation **26**
- variation 27(T)

énergie de liaison nucléaire **6**
énergie de première ionisation (I_1) **26**
- variations de l'– 27

énergie d'ionisation ***l 26-8***
- de l'atome d'hydrogène 26, 255
- variations de l'– 28-9

énergie du point zéro de l'oscillateur harmonique 132-3
énergie potentielle moléculaire, courbe d' **77**
énergie potentielle
- liaison hydrogène 262(T)
- cristaux ioniques 54, 56-57
- réactions rédox 487-8

énergie
- d'ionisation **26-8**
- d'un hybride de résonance 67

énergies des orbitales des molécules diatomiques homonucléaires 87
ensemble de base
- minimum d'une orbitale moléculaire **86**
- d'une orbitale moléculaire **82**

enthalpie de gain d'électron **29**
enthalpie de liaison
- de la molécule d'hydrogène 256
- des hydrures métalliques 266
- des liaisons hydrogène 262(T)
- et électronégativité 74
- **M—M** des hydrures métalliques 265

enthalpie d'ionisation **26**
enthalpie libre ΔG
- d'activation en catalyse 586
- de formation
- de l'eau 279
- des complexes 168
- des composés hydrogénés 266, 280
- et constante de formation 242
- de la liaison P—O—P dans les systèmes biologiques 158
- et solubilité 61
- standard de réaction
- oxydation des ions chlorure dans l'eau 183
- choix des procédés de réduction utilisant – 178-9
- choix des procédés de réduction avec – 185-6

enthalpie moyenne de liaison **72**(T)
enthalpie réticulaire (ΔH_L°) **52-4**
- composés ioniques 56-7
- conséquences 58-62
- contributions coulombiennes 54-5
- densité 337
- et rayon ionique 288
- fluorures 406
- spinelles 628
- sulfures du bloc *d* 309

enthalpie
- d'activation de l'addition oxydante 491-2
- de dissociation de la liaison
  - des dihalogènes 409
  - des manganèse carbonyles 558(T)
- d'un cristal, et nombre de défauts 616
- de formation
  - des complexes 170, 172
  - des dérivés méthylés des éléments du bloc *p* 503(T)
  - des complexes organométalliques 502-3
- d'hydratation
  - de l'ion cadmium 313
  - des éléments du bloc *d* 233
  - des lanthanides 322
- de dissolution des halogénures 61
- de combustion spécifique de l'hydrogène 256
- de sublimation
  - des métaux électropositifs 290
  - des métaux du Groupe 12 313
  - des métaux du Groupe 13/III 316
- de vaporisation des métaux 283-4
- *voir aussi* enthalpie de liaison

enthalpies de dissociation des liaisons **71**
- des halogènes 409

entropie de réaction, diagramme d'Ellingham 179-81
entropie
- d'un cristal et nombre de défauts 616
- de réaction et l'effet chélate 243

environnement
- chimie des eaux naturelles 206-7
- pour éviter l'effet du grillage du cuivre sur l'– 182
- réactions photochimiques dans le smog 384, 391

enzymes
- anhydrase carbonique 655-7
- apparentées à la coenzyme B_{12} 667(T)
- cluster fer-soufre dans les – 311-12
- contenant du zinc 655-8
- cytochrome P-450 664-6
- métaux dans les – 646(T)
- méthionine synthétase 668
- nitrogénase 378, 668-9
- phosphatase 656

équation de Fuoss-Eigen **478**
équation de Kaputinskii **57-8**
équation de Marcus 488-9
équation de Nernst **187-8**
- réduction du fer 205

équation de Schrödinger **11**
- oscillateur harmonique 132

équilibre de Brønsted **144**
équilibre de Schlenk **514**
équilibres de coordination 241-4
espèces homoatomiques, noms des 678
étain (Sn)
- cluster anionique 401
- chlorure, acide de Lewis 162
- composés 318
- composés organométalliques, applications 529
- structures polymorphiques 42
- obtention 315(T), 351
- oxyde de Sn(II), caractère amphotère 155
- stannaéthènes 539
- stannane (SnH_4) 277

étape déterminante de la vitesse **469**
- complexes des métaux *d* 470-1

état de valence **30**
état fondamental **17**
état standard biochimique **204**
état vitreux **634**
éthane, axe S_n de l'– 120
éthène, groupe ponctuel de l'– 121(T)
éthers couronne 288-9
europium (Eu)
- réduction de l'eau par Eu^{2+} 322
- séparation des autres lanthanides 320

extraction
- des métaux du bloc *d* 291-2
- par réduction 178-83

facteur de discrimination nucléophile **472**
facteur d'occupation λ des spinelles **628-9**
Faraday, Michael 627
feldspaths **364**
fenêtre de discrimination des solvants pour les acides et les bases 149
fer (Fe)
- caractère amphotère 156-7
- énergie de cohésion de ^{56}Fe 6
- carbure 363
- extraction par réduction 178, 182
- complexe porphyrine de Fe(II) 651
- complexe oxo de Fe(IV), cycle du cytochrome P-450 665
- ferrosilicium 369
- formation 6
- hydrure 264
- minéraux 291(T)
- dans les eaux naturelles 206
- dans la fixation de l'azote 606-7
- non-stœchiométrie de FeO 625
- origine 6
- oxydation dans l'atmosphère 196, 284-5
- oxyde, semi-conducteur de type *n* 112
- répartition dans les transporteurs d'oxygène 653-4
- formes allotropiques 42
- complexe porphyrine, cytochrome P-450 664-6
- diagramme de Pourbaix 205-6

ferrédoxine, réactions rédox 312
ferrites **629**
ferro-aimants durs **630**
ferro-aimants mous **630**
ferrocène 125, 538, 558
- liaison dans le – 566-8
- conformation 125

Éléments sous droits d'auteur

réactions du – 565
ferrodoxines 660
ferroélectriques, cristaux **629**
ferromagnétisme **630-1**
fibres optiques, verres pour 636
Fischer, Ernst-Otto 538, 556
fission des éléments lourds 325
fission nucléaire 5-6
fluor (F)
affinité électronique 406
composés 411
degré d'oxydation des composés métalliques 292
énergie d'ionisation 28
énergie de dissociation 409
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
fluorures
d'aluminium et de gallium 316
de xénon 430-2
préparation par électrolyse 184, 407
rayon covalent 71(T)
structure de l'ion bifluorure 262
fluorescence **453**
fluorine
constante de Madelung 55(T)
structure de – 45(T), **47**
composés MO_2 399
hydrure de zirconium 265
oxydes des métaux 3*d* 627-8
fluorocarbures 427-8
fluorophiles **332**
fluorosulfate, acide de Brønsted 163
fonction de distribution radiale *P* *15*
fonction d'onde angulaire **14**
fonction d'onde normalisée **10**
fonction d'onde radiale *R* *14*
fonctions d'onde **10**
combinaison linéaire 76
et résonance, structure de Lewis 67
fonctions d'onde de la molécule d'hydrogène 77
force des liaisons 71-2
corrélation avec l'ordre de liaison 93
force électromagnétique **3**
forces de dispersion **585**
composés fluorés 411
formation des éléments lors du cycle de la fusion 5-6
forme moléculaire et orbitales moléculaires 102-4
formiate, à paritr du monoxyde de carbone 359
formules chimiques 677-81
fragments isolobaux du bloc *p* et du bloc *d* 575(T)
Frankland, E.C. 499
Frenkel, J. 617
fragmentation des clusters métalliques par rapport aux réactions de substitution 577
Friedel et Crafts
alkylation 161
substitution sur les ligands polyène cycliques 565
frittage **636**
fullérènes 353
groupe de symétrie icosaédrique 123
complexes métalliques 354
Fuoss, R.M. 478
fusion 178
g, résonance paramagnétique électronique 457-8
gallium (Ga)
arséniure, intervalles de bande 111(T)
bromure, préparation 423
conversion du zinc en – 7
dopant pour les semi-conducteurs au silicium 112
hydrures 274-5
point de fusion 316
composés organométalliques 520
oxyde, caractère amphotère 155
obtention du – 315-16
dans le traitement de l'hypercalcémie 671
gaz nobles (Groupe 18/VIII) **405-6**
gel de silice 600-1
géométrie *cis* et *trans* des complexes carrés plans 214
germaéthènes 529-30
germanium (Ge) 364
acide de Lewis 162
cluster anionique 401
composés en chaîne 525-6
composés organométalliques 529-30
degré d'oxydation dans les composés organométalliques 532
germane 260, 268, 277
préparation 274
intervalles de bande 111(T)
influence de la température sur la conductivité 110-11
obtention 333(T), 351
rayon covalent 71(T)
Gillespie, Ronald 75
glace, structure de la 261-2
glutamate dans les protéines fixant le calcium 649
glycyltyrosine, structure aux rayons X 657
Goldschmidt V. 42, 49
graphe d'Arrhénius du coefficient de diffusion en fonction de 1/*T* 622
graphite 352-6
bisulfates **353**
composés d'intercalation en tant que carbures salins **362**, 640
obtention 351
groupe entrant
des réactions des complexes **240**
nucléophilie du – 472-3
réaction de substitution **467-8**
groupe partant
réaction de substitution 467-8
réactions des complexes **240**
substitution octaédrique 478-9
groupe ponctuel de l'acide chlorhydrique 121(T)
groupes **9**
groupes ponctuels des molécules 120-4
Gutmann, Victor 172
Haber, Fritz 278
halogènes **405-6**, 407-28
composés avec le silicium 364-5
réactions de métathèse des haloorganogermanes 523
réactions de métathèse des haloorganostannanes 523
halogénures métalliques ayant la structure chlorure de césium 287
halogénures
de bore 333-6
de carbonyle 555
des composés carbonés 357-8
des éléments du groupe de l'azote 378-80
des éléments du groupe de l'oxygène 378-80, 392-4
des métaux du bloc *d* 294(T)
des métaux du bloc *s* 287
du Groupe 13/III 316, 318
enthalpies de dissolution 61
hapticité η 539-40
hélicité **455**
hélium (He)
état fondamental de l'atome 17-18
configuration de l'état fondamental 20-1
$^{3}_{2}He$ 254
phase hélium-II **429**
sources 429
combustion **6**
et formation des éléments par fusion 65
hémérythrine 650
hémocyanine 650
hémoglobine (Hb) 649-51
courbe de saturation de l'oxygène 654
heptacoordination
complexe du calcium avec l'ion éthylènediaminetétraacétate 289
complexes des métaux *d* 218
complexes Mg^{2+}-edta 289
bromure d'uranium 324
complexes de l'ytterbium 322
hétéropolyoxométallates **299-300**
hexacoordination 216-18
isomérie géométrique 223-4
fluorure de lithium 288
oxyde de plomb rouge 318
hexacoordinés, complexes
carbonyles, vitesse de la substitution de CO 553
formation par addition oxydante 309
ion periodate 421-2
hexacyanoferrate(III), réduction 207
hexagonale compacte, structure **37**
éléments présentant la – 38
hexahalogénures, structure 307
hexaméthylaluminium 501
hexaméthyldisiloxane 521-2
hexaméthylphosphoramide (HMPA) 389
Hieber, Walter 537
HO (orbitale moléculaire occupée la plus haute) 88-9
Hodgkin, Dorothy 667
Hoppe, Rudolf 430
hybridation **79-80**
pour la formation des liaisons σ 308
théorie des orbitales moléculaires 101-2
hybride de résonance **67**
hydrazine 386-7
enthalpie libre standard de formation 73
hydroboration **273**, 506
hydrocarbonylation **593-4**
hydrocarbures conjugués, potentiel standard 512(T)
hydrofomylation **593-5**
hydrogène (H) 253-82
addition oxydante 491
composés
réactions 268-9
synthèse 265-7
configuration de l'état fondamental 20
cyanure 361
énergie d'ionisation 26
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
fluorure
comme acide de Brønsted 143
liquide, comme solvant acide 171
orbitales moléculaires 90
structure 261
H_3 linéaire 95
halogénures, composés riches en électrons 260, 280
iodure, addition sur une triple liaison Mo-Mo 306
isotopes 3-4
ligands 558
noms des composés 681
peroxyde 394-5
polysulfure 280
production par hydrolyse des hydrures salins 263
rayon covalent 71(T)
séléniure 280
sulfure 280
tellurure 280
transformation en hélium 5
hydrolyse
basique, substitution octaédrique 483
des boranes 271
hydrométallation 510
synthèse de composés organométalliques par – 506
hydrométallurgique, extraction **182**
hydronium H_3O^+, ion 144
hydrosilylation **277**, **506**
hydroxoacides **150**
hydroxyapatite 376
dans les systèmes biologiques 648
2-hydroxyéthylamine 184
hydroxylamine 386-7
hydrure(s)
caractère d'– **268-9**
des ions hydrure de l'aluminium et du gallium 275
des borohydrures 347
des carbonyles 555
des métaux du bloc *d* 555
non-stœchiométriques 620(T)
hydrures salins **259**, 263-4
hydrure d'aluminium 275
caractère d'hydrure 268
hypercoordination 70
hyperfine, structure **458-9**
hypervalence **70**

Éléments sous droits d'auteur

composés de l'aluminium 316
composés du germanium et du silicium 162
hexafluorure de soufre, liaison 99-100
hypohalites 425
hypophosphite 389
indium (In)
arséniure, intervalles de bande 111(T)
point de fusion 316
composés organométalliques 521
inertie des complexes **245**
inertie stéréochimique **76**
infrarouge (IR) 135
bandes – d'une molécule octaédrique 139-40
vibrations actives 134
infrarouges (spectres)
de l'alumine-γ 602
de $[PdCl_2(NH_3)_2]$ 138
des carbonyles 548
relation avec la structure 550-1(T)
du propan-2-ol 262
liaisons silicium-hydrogène 276
pour différencier les isotopomères 255
pour identifier les liaisons hydrogène 262
insertion migratoire, réactions d' **556-7**
catalytiques 594, 596-8
dans les clusters métalliques 578
intensité, résonance magnétique nucléaire 685-6
interaction agostique **558**
interaction de London, *voir* forces de dispersion
interaction forte 3
interactions coulombiennes des ligands monodentates 290
intercalation
composés
avec le graphite **353**
carbures salins **362**
sulfures 639-41
réactions **311**
interférence constructive 11
interférence destructive 11
interhalogènes **412-15**
intervalle des hydrures **264-5**
intervalle HO-BV
borazine 339
azote 378
intervalles de bande **106**
des éléments et des composés du Groupe 14/IV 35(T)
et semi-conduction 108, 111(T)
inversion **118-19**
et moment dipolaire 124
dans les réactions de substitution 523
iode (I)
comme acide mou 167
diiodocarborane 350
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
ion periodate, I(VII) 165
monochlorure, structure d'orbitales moléculaires 91
rayon covalent 71(T)
ion cyclopentadiénure, synthèse 513
ion de Creutz-Taube 461-2
ion éthylènediaminetétraacétate 289
ion hydrogène H_3^+ 256
ion lanthane Ln^{3+} 322
ion nitrosonium 384
ion oxygène (O^{2-}), standard du rayon ionique 49
ions aqua
cuivre et or 308
cuivre et nickel 300
polymérisation en polycations 156-7
réduction par l'ion tétrahydroborate 274
ions de Zintl **400**
ions
séquence des atomes dans les – polyatomiques 677
stabilité, diagramme de Frost 203
isolant
nitrure de bore 337
hydrure de cérium 265
diamant 352
solide **105**, 110
isolement dans une matrice **416**
isolobalité **80-1**
isomère *fac* 223
isomère *mer* 223
isomère *trans* dans l'hexacoordination 223
isomérie d'enchaînement **221**
isomérie géométrique **214**
de l'hexacoordination 223-4
isomérie optique **224**
isomérie
et chiralité 223-6
identification des types d'– 223-4
isomérisation des complexes octaédriques 483-5
isotopes 3
de l'hydrogène 254-5
isozymes **656**
Jadite 365
kaolinite 367
Kaputinskii, A.F. 57
KCP, structure de chaîne infinie 109
krypton (Kr), réactions avec le fluor 406, 432
labilité des complexes **245**
laiton β, composé intermétallique de cuivre et de zinc **44**
Landot, H. 420
Langer, Carl 537, 547, 606
lanthanides **10, 320, 321-4**
micro-états 438-9
laser à rubis 454
Latimer, diagrammes **197-200**
des oxoanions 204-5
du phosphore 388(T)
Lauher, J. 573
Lewis, acides de **159-165**
alkylaluminiques 510, 519
borane 272-3
cation hydrogène, plasma 256
complexes acide-base 164
composés organométalliques 509-10
trialkylgallium 520
hydrures de bore 272-3
trihalogénures de bore 334, 336
Lewis, bases de **159**
eau 279
réaction avec le borane 272
réactions des clusters de bore avec les – 345-8
Lewis, G.N. 65, 159
Lewis, structures de **65-77**
comparaison avec les structures des orbitales moléculaires 92
liaison à 4 centres et 2 électrons (4c,2e) du méthyllithium **501**
liaison à trois centres et deux électrons (3c,2e) **97**
de l'ion hydrogène 256
liaison covalente **65**
liaison covalente polaire **89**
liaison de valence, théorie **77-81**
liaison hydrogène **261-2**
de l'hydrazine 386
du fluorure d'hydrogène 411
formation par les hydrures protonés 279
vue comme la formation d'un complexe 172
liaison ionique **35**, **89**
énergétique de la – 52-4
liaison métal-métal 162
composés métalliques du bloc *d* 302-7, 572-9
composés métalliques du bloc *f* 572-9
mercure 313
multiple 460
spectres des composés 459-62
transitions 494-5
liaison monohapto **513-14**
liaison pentahapto **513-14**
cyclopentadiénylméthylzinc 515
liaison δ entre deux métaux 304
liaison π 239-40
liaison(s)
arsenic-arsenic 533
arsenic-phosphore, antimoine-phosphore 533
des clusters métalliques 303
des composés organométalliques des blocs *d* et *f* 539-44
enchaînées et multiples 533
entre atomes de silicium 526-8
et structure électronique 227-40
et structure moléculaire 65-115
germanium-germanium et étain-étain 529
monohapto **513-14**
multiple 533
π **78**
pont méthyle des alkylaluminiques 501, 518
propriétés des 70-4
silicium-carbone 522
simple entre atomes Si 525-6
vanadium et oxygène 297
liaisons sigma **77**
dans le graphite 352
description de la molécule diatomique par la liaison de valence 77
entre deux métaux 304
théorie du champ des ligands 236-9
liaisons π **78**
dans le graphite 352
entre deux métaux 304
composé oxo du vanadium 297
liaisons, corrélations
entre la force et la longueur 93
entre la force et l'ordre de liaison 93
ligand fod 322-3
ligand pentaméthylcyclopentadiényle 538
fixé à un atome Si 528
ligand π-allyle 562-3
ligand π-donneur **239**
ligands **211**
alcène 561
alkyle 558-9
ambident 221
carborane 350
charges formelles et degré d'oxydation 543-4
chélatant 221-2
chimisorbé 603(T)
CN^- 546
coordination et dissociation, processus catalytiques 588
cryptant 289
diène 562
hydrocarbure à chaîne ouverte 558-63
hydrogène 558
monoxyde de carbone 359, 544-6
réactions 556-7
NO^+ 546
organique 540(T)
π-accepteur 240, 545-6
π-allyle 562-3
π-donneur **239**
pentaméthylcyclopentadiényle 538
phosphine 552-3
hydrogénation catalytique des alcènes 592
polyène 562
pontant 486
σ-donneur 285, 546
substitution, vitesses et mécanismes 245-7, **467-71**
transformations assistées par un cluster 578-9
voir aussi polydentates, ligands spectateurs
ligands chélatants 221-2
ligands eau des cations métalliques 279
ligands hydrocarbures à chaîne ouverte 558-63
ligands monodentates **220**
ligands polyènes 562
cycliques 563-70
fluxionnels 569-70
ligands spectateurs **468**
dans la substitution octaédrique 473-4, 479
ligands thiolates dans la synthèse des clusters 661
ligands π-accepteurs 240, 285, 545-6
en interaction avec l'hémoglobine et la myoglobine 651
ligands σ-donneurs 285
limite du champ faible
théorie du champ cristallin 229-31
transitions du champ des ligands **445**

Éléments sous droits d'auteur

Lipscomb, William 340
lithium (Li)
affinité électronique 30
bromure, enthalpie réticulaire 56(T)
chlorure 56(T)
composés organométalliques 511
configuration de l'état fondamental 20
dilithiocarboranes 350
énergies de l'atome 18
fluorure, enthalpie réticulaire 56(T)
formation 6
formation d'hélium par fission 254
iodure, enthalpie réticulaire 56(T)
nitrure 287
oxyde 60
réaction d'intercalation avec le sulfure de titane 311
localisation des liaisons, description par les orbitales moléculaires 100-2, 165
lois de vitesse **469**
substitution des complexes octaédriques 476
Longuet-Higgins, Christopher 340
longueur de liaison
corrélation avec l'ordre de liaison 93
diamant 352
ion dicarbure 362
équilibre **71**
graphite 352
molécule d'hydrogène 256
complexes métallocène 567(T)
silicium-silicium 527
dihalogènes solides 409(T)
Lowry, Thomas 143
luminescence **453-4**
magnésium (Mg)
carbonate, décomposition 59
cation, comparaison avec le calcium dans les systèmes biologiques 648-9
complexe dihydroporphyrine, chlorophylle a_1 669-71
composé intermétalllique avec le zinc 44
composés organométalliques 513
dans les silicates en couches 367
extraction par réduction 178
formation du – 6-7
oxyde MgO 44
réduction 181
passivé 194, 287
silicate 157
magnétisme coopératif **630-1**
maille élémentaire primitive **36**
Maiman, Theodore 454
manganate, dismutation 195
manganèse (Mn)
diagramme de Frost en milieu acide 203
minéraux 291(T)
degré d'oxydation de l'ion permanganate 70
diagramme de Pourbaix 207
marcassite, structure 311
Marcus, R.A. 488
marqueurs **254**
masse effective **132**
mécanique quantique, principes 10-11
mécanisme **469**
mécanisme associatif **469-70**
dans la substitution des carbonyles 553
mécanisme d'échange **470**
mécanisme d'oxygénation du cytochrome P-450 665-6
mécanismes de Cossee-Arlman, polymérisation des alcènes **598**
médiamutation **196**
diagramme de Frost 202
synthèse de l'oxyde de diazote 385
Mendeleev, D.I. 8
mercure (Hg)
composés organométalliques 516
obtention 312-13
électrolytes solides 623-4
supraconductivité 632
complexes bicoordinés 314
mesures magnétiques, théorie du champ cristallin 231-3
métallique(s)
carbures **361**, 363-4
cations, ligands eau des – 279
clusters **219-20**, **572-4**
synthèse 574-7
conducteur **105**
hydrures 255, **259**, 264-5
inflammabilité 263
ions, rôles biologiques 646-8(T)
liaison **35**
rayon **23-4**
métallo-arènes 568-9
métallobiomolécules 646
métalloboranes **348-9**
métallocènes **563-70**
composés d'insertion 640-1
voir aussi ferrocène ; osmocène ; uranocène
métallo-cuclopentadiényles 564-5
métallo-cyclobutadiènes 564
métallo-cyclooctatétraènes 569
métalloenzymes **646-7**
nitrogénase 378
métathèse, réactions 166-7
alcènes **560**
liant des groupements alkyle à des éléments du Groupe 14/IV 522
pour préparer les dérivés des halogénures de bore 336
pour préparer les halogénures de bore 334
pour préparer les liaisons silicium-hydrogène 276
synthèse de composés organométalliques 504-6
synthèse des allylboranes 517
synthèse des composés hydrogénés 267-70, 274
métaux 8, 283-329
3*d*, borures 340
carbonyles 138-9
propriétés et réactions 549-57
réduction en anions 554
règle des 18 électrons 541(T)
structure 547-9
synthèse 547
complexes carbonate 360
dicarbures 362
hydrogène 253
oxydation par l'eau 194
polymorphisme **41-2**
préparation d'halogénures anhydres 423
séléniures 399-400
structures 39-44
sulfures 399-400
tellurures 399-400
voir aussi alliages ; composés organométalliques
métaux *d*
complexes 211-50, 467-98
hydruro 258
oxydes semi-conducteurs 112
métaux monétaires **308-9**
métaux nobles 285
méthane
activation par les organoactinides 572
groupe ponctuel 121(T)
roto-réflexion d'ordre quatre 120
structure 261
méthanol à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène 258-9
méthionine synthétase 668
méthures **362**
méthyllithium 500
structure moléculaire 501
méthylpotassium 501
Meyer, Lothar 8
mica, muscovite 367
micro-états **438**
configuration d^2 441(T)
configuration p^2 438
microscopie à balayage à effet tunnel (STM), étude de la catalyse 603
migration des ions dans les oxydes de structure fluorine 627
migration du méthyle **485**
minerais, *voir* extraction, obtention
minéraux dans les matériaux de structure biologiques 648(T)
Mingos, D.M.P. 573
mischmetal, dans la fabrication de l'acier 321
mitochondries, chaîne de transport électronique 661
modèle de Dewar-Chatt-Duncanson **561**
modèle ionique **45**
modes de déformation d'une molécule linéaire **134**
modes normaux **133**
informations données par la symétrie des – 136-8
modificateur pour les verres de silice **636**
Moissan, Henri 407
molécule d'hydrogène
structure de Lewis 66(T)
théorie de la liaison de valence 77
molécules diatomiques hétéronucléaires **81**
orbitales moléculaires 89-92
molécules diatomiques homonucléaires
théorie des orbitales moléculaires 84-9
théorie de la liaison de valence **78**
molécules vibrantes 132-4
monosulfures du bloc *d* 310
molybdène (Mo)
addition d'iodure d'hydrogène sur la triple liaison Mo-Mo 306
cofacteur pour la nitrogénase 668-9
complexe nitruro 298
diagramme de Frost 294-5
formation du technétium à partir du – 7
minéraux 291(T)
oxyde, plans de cisaillement cristallographique 619
phases de Chevrel 641
polyoxoanions du molybdène(VI) 157
structures du disulfure 638
moment angulaire quenché **231**
moment dipolaire de l'ammoniacborane 337
moment dipolaire d'une transition **450**
moment dipolaire électrique, opérateur μ 450
monazite, lanthanides et thorium à partir de la – 320
Mond, Ludwig 537, 547, 606
monoxydes
des métaux de la Période 4 625(T)
des métaux 3*d* 301, 625-6
Mulliken, Robert 30-1
multiplicité **439-40**
muscovite mica 367
myoglobine (Mb) 649
centre actif 216
structure du site Fe(II) 651
nanotubes 354-6
Natta, G. 598
Néel, température de – T_N **630**
néon (Ne) 429
couche complète 21
énergie d'ionisation 28
formation du magnésium à partir du – 6-7
neutrino ν 5
Newton, Isaac 516
nickel (Ni)
alliage avec le cuivre 43
catalyseur d'hydrogénation 606
complexes, angles de cône 552(T)
défauts ponctuels dans NiO 625
formation 6
hydrure 264
minéraux 29(T)
placage sans électrode 389
nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) 659
niobium (Nb)
clusters octaédriques 304
polyoxoanions de Nb(V) 157
nitrogénase 378, 668-9
nitrure de bore en couches, structure hexagonale du 337
niveau de Fermi **107-8**
niveaux d'énergie des orbitales moléculaires
squelette d'atomes de bore, $B_6H_6^{2-}$ 344
interhalogènes 413
niveaux d'énergie
hydrogénoïdes 11-12
de l'atome polyélectronique 19
vibrationnels 132-3

Éléments sous droits d'auteur

nivellement **148**
nivellement par le solvant 148-9
nœuds angulaires **14**
nœuds radiaux **14**
noir de carbone, préparation 351
nombre de masse *A* 3
nombre d'ondes **133**
  d'élongation de VO 296-7
nombre donneur du solvant 172
nombre quantique de moment angulaire orbital *l* 11
nombre quantique magnétique de spin m_s 13
nombre quantique magnétique, m_l **11**
nombre quantique principal *n* 11
nombres d'onde d'élongation de CO et structure 544(T), 545, 548
nombres quantiques **11**
nomenclature 677-90
  aminoacides 647
  composés moléculaires de l'hydrogène 260-1
  composés organométalliques des groupes principaux 500
  hydrures de bore 270
  ligands 220-1, 538-9
noms chimiques 678-81
noms des espèces hétéroatomiques 678-9
nonacoordination
  des complexes du bloc *f* 218
  des composés de l'uranium 325
non-métaux **8**
noyaux blindés, résonance magnétique nucléaire 684
noyaux déblindés, résonance magnétique nucléaire 684
noyaux stables 332
nucléide **5**
nucléide fille **7**
nucléons, nombre de 3
nucléophilie **468**
nucléosynthèse des éléments légers 5-6
nucléosynthèse
  des éléments légers 5-6
  des éléments lourds 6-7
numéro atomique *Z* 3-4
Nyholm, Ronald 75
obtention
  éléments du Groupe 12 312-13
  éléments du Groupe 13/III 333
  éléments du Groupe 14/IV 351-2
  extraction par réduction 178-83
  métaux du bloc *d* 291-2
  métaux du bloc *p* 315-16
octacoordination
  complexe avec l'uranium 324
  complexe du calcium avec l'ion éthylènediaminetétraacétate
  complexe du lanthane 322
  composés du thorium 325
  structures des complexes 218
Olding, William 328
ondes de densité de charge **638**
  dans les chalcogénures métalliques 639
opération identité *E* 118
or (Au) 285
  alliage avec le cuivre 618
  extraction par complexation avec CN^- 184
  traitement de l'arthrite 671
orbitale *gerade*(g) 88
orbitale moléculaire occupée la plus haute (HO) **88-9**
orbitale moléculaire occupée par un seul électron **89**
orbitale moléculaire radiale de plus basse énergie 344
orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (BV) **88-89**
  de l'azote 379
orbitale radiale **343**
orbitale *s* 13
orbitale tangentielle **343-4**
orbitale *ungerade* (u) 88
orbitales antiliantes **83**
orbitales atomiques **11-17**
  formes angulaires 16-17
orbitales *d* **13**, 22
orbitales dégénérées **12**
orbitales délocalisées **97**
  hexaméthyldisiloxane 521
  hydrures métalliques 265
orbitales frontières **29**, **89**
  des ions cuivre, argent et or 308
  des métallocènes 566-8
  interaction lors de la formation des complexes acide-base de Lewis 165
orbitales hybrides **79-80**
  sp^3 79
orbitales hybrides sp^3 **79**
orbitales hydrogénoïdes, formes radiales 13-15
orbitales liantes **82-3**
orbitales moléculaires **81**
  liaison de $[B_6H_6]^{2-}$ 344
  du monoxyde de carbone 544-5
  construction à partir d'orbitales de symétrie adaptée 130-2
  délocalisées des clusters de bore 341-2
  diagramme des niveaux d'énergie **83**
  formation par des combinaisons linéaires de symétrie adaptée 237-9
  localisées 501
  structure ML_5 459-60
  et forme moléculaire 100-2
  molécules polyatomiques 94-104
  fragment soufre-fer-oxygène du cytochrome P-450 665
  théorie des — **81-94**
orbitales non liantes **90**
orbitales *p* 13
orbitales δ 86, **87**
orbitales π
  liantes des trihalogénures de bore 334
  théorie des orbitales moléculaires 86
orbitales σ, théorie des orbitales moléculaires 86
orbitales
  atomiques **11-17**
  dégénérées **12**
  orbitales *d* 22
  théorie des orbitales moléculaires 85-6
  ordre d'occupation 20
  π 86
  liaison des trihalogénures de bore 334
  σ 86
  symétries 126-32
ordre de liaison **92**
organoaluminiques, caractère carbanionique des **507-9**, 519
organométalliques polylithiés **511**
organométalliques, composés
  aluminium 518-20
  arsenic 530
  béryllium 513
  réactions 514
  blocs *d* et *f* 537-81
  bore 517
  cadmium 515-16
  coenzyme B_{12} 666
  du bloc s, structure et liaison 501-2
  éléments des groupes principaux 499-535
  étain 529
  gallium 520
  hydrures des métaux *d* 555
  indium et thallium 521
  lithium 511
  magnésium 513
  mercure 516
  noms des — 681
  plomb 528
  silicium 521-8
  zinc 515-16
orthoclase 367
oscillantes, réactions 420
oscillateur harmonique **132**
osmium (Os)
  complexe nitruro 298
  complexes oxo 297, 354
  tétraoxyde 399
osmocène 565
oxoacides **150**
  du chlore, constantes d'acidité 419(T)
  des halogènes 418-19
  structures et pK_a 152
  substitués 151-2
oxoanions
  de l'azote(V) 381-3
  des éléments du bloc *d* 296
  complexes tétraédriques 214
  des éléments du bloc *p* 332
  oxydation 191
  des halogènes 418-19
  diagrammes de Latimer 204
  du phosphore 388(T)
  du soufre 397-8(T)
  perxénate 431
oxohalogénures
  des chalcogènes 397
  du soufre 395
oxophiles **332**
  composés organométalliques des blocs *d* et *f* 571
oxydants **177**
  chlore 424
  chromate, permanganate et ferrate 293
  interhalogènes 414
  hexafluorure de platine 294
  eau 300
oxydation **177-210**
  par le bismuth 377
  des hydrures de bore 270-2
  catalytique 590
  du dioxyde de soufre 607-8
  éléments extraits par — 183-4
  industrielle des halogénures 407
  dans l'intercalation 640
  synthèse des halogénures des métaux carbonyles 555
  des composés organométalliques 506-7
  par l'eau 194
oxyde acide **154**
oxyde de diazote 385
oxyde de gallium Ga_2O_3 316
oxyde(s)
  anhydres 154-5
  de l'antimoine(III) 387
  de l'arsenic(III) 387
  de l'azote 382(T)
  de l'azote(II) 384-5
  de l'azote(III) 384
  de l'azote(IV) 384
  des éléments du bloc *p* 394-8
  des éléments du groupe de l'azote 380-9
  des halogènes 417-18
  du bismuth(III) 387
  du bore 336-7
  du carbone 358-60
  du phosphore(III) 387
  du phosphore(V) 387
  du soufre 395-7
  M_2O_3 des métaux 3*d* 626-7
  métalliques 398-9
  métalliques basiques 284
  non-stœchiométriques 620(T)
  riches en métal 289-91
oxydes anhydres 154-5
oxydes basiques **154**
oxygène (O)
  atmosphérique, oxydation par — 196-7
  transport et stockage dans les systèmes biologiques 649-54
  lié au cobalt dans les systèmes biologiques 652
  composés avec le carbone 358-60
  composés avec les halogènes 417-27
  rayon covalent 71(T)
  formation par fusion de l'hélium et du carbone 4
  par distillation fractionnée de l'air 184
  diagramme de Frost 201
  énergie d'ionisation et configuration électronique 28
  enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  configuration des orbitales moléculaires 88
  degrés d'oxydation des composés métalliques 292-3
  préparation 390-1
  enthalpie des liaisons simples et doubles 73

Éléments sous droits d'auteur

  - caractéristiques de l'état singulet 390-1
  - capteur solide pour l'– 627
- ozone
  - propriétés 391
  - structure de Lewis 66(T)
- ozonides, production d'oxygène par les – 391
- paire d'ions **212**
- palladium (Pd)
  - catalyseur de la synthèse d'acétaldéhyde à partir d'éthylène 597-8
  - complexes arsane de Pd(II) 531
  - densité de courant d'échange 610
  - hydrure 264-5
  - ligands phosphine pontant des liaisons Pd-Pd 309
  - spectre infrarouge de $[PdCl_2(NH_3)_2]$ 138
- paramagnétisme de spin seul **231**
- paramagnétisme
  - des ferrites 629
  - de l'oxygène 390
  - du soufre 391
- paramètre de blindage **18**
- paramètre de nucléophilie **472**
- paramètre électrostatique (ξ) **58**
  - et constante d'acidité 151
- paramètre néphélauxétique β **447**
- paramètres atomiques 23-32
- paramètres de Racah **442-3**, 445
- particule α (noyau ^{4}He), réaction de fusion 5
- particule β
  - produit de réaction de fusion 5
  - perte par le tritium 254
- particules subatomiques 4(T)
- passivation **194**
- passivation des métaux par formation d'un film de fluorure 410, 414
- Pauling, Linus 30-1, 49, 74
- Pearson, R.G. 167
- Peierls, Rudolph 109
- pénétration des électrons **18**
- pentacarbonylfer 555
- pentacoordination 215-16
  - des halogénures du groupe de l'azote 380
- pentahalogénures des groupes de l'azote et de l'oxygène 380
- perbromate, ion 426-7
- perchlorate, ion 419, 426
- periodate, ion 419, 426
- périodes **9**
- permanganate, ion, potentiel standard 187
- pérovskite 629, 32
  - structure 45(T), 48, 629
  - supraconductivité 632-4
- peroxodisulfate, anion 398
- peroxyde(s)
  - des ions métalliques du Groupe 2 287
  - d'hydrogène, groupe ponctuel 121(T)
- Perutz, M.F. 654
- petit théorème d'orthogonalité 690
- pH
  - et pouvoir oxydant des oxoanions 381
  - influence sur la fixation d'oxygène par l'hémoglobine 654
  - influence sur les oxoanions oxydants 422
  - influence sur les réactions rédox 204-7
- phases de Chevrel **641**
- phénol, propriétés acides 167
- phosgène, préparation 358
- phosphatase alcaline 656
- phosphate, ion, structure de Lewis 66(T)
- phosphazènes 389
- phosphine 278-9
  - à partir du phosphore blanc 388
  - catalyse par les complexes du rhodium (Rh) 595
  - ligand – 309, 550-1
  - hydrogénation catalytique des alcènes 592
- phosphore (P) 375-7
  - composés avec l'azote 389-90
  - enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  - force des liaisons 93
  - liaison simple P–P 73
  - liaisons avec l'arsenic et l'antimoine 533
  - oxoanions, diagramme de Latimer 204
  - oxydes 387-9
  - pentachlorure
    - groupe ponctuel 121(T)
    - modèle VSEPR 74
  - pentahalogénure 380
  - rayon covalent 71(T)
- phosphore blanc 376
- phosphore noir 376
- phosphore rouge 376
- phosphore, production par réduction par le carbone 376
- phosphorescence **453**
- photoconductivité du sélénium gris 392
- photoélectrons **84**
- photo-isomérisation 494
- photolyse des carbonyles 552
- photon γ produit de la réaction de fusion 4-5
- photosynthèse 669-71
- photosystème I 669
- photosystème II 669-71
- photovoltaïques, silicium dans les dispositifs – 276
- phthalocyanine 369
- physisorption **604-6**
- piézoélectricité **631**
- pigments antennes des plantes 670
- piles de haute énergie 640
- placage sans électrode 389
- plan de cisaillement cristallographique **619**, 620
- plan de symétrie σ **118**
- plans nodaux **14**
- platine (Pt) 285
  - électrodes de –, détecteur d'oxygène 627
  - hydrure 264-5
  - ligands phosphine pontant les liaisons Pt-Pt 309
  - métaux de la mine du – **308-309**
  - noir de – 610
  - Pt(II)
  - complexes arsane 531
  - complexes carrés plans 483, 641
  - Pt(IV), réaction rédox 490
  - réaction avec le fullérène 354
  - triphénylphosphine 307
- plomb (Pb)
  - classification 332
  - composés 318-19
  - composés organométalliques 528
  - degrés d'oxydation 315
  - fluorure 411
  - obtention 315, 351
  - plombane 277
- plombane (PbH_4) 277
- pluies acides, polycations d'aluminium lessivés par les 157
- point de charge nulle **157**
- polaires, molécules **124**
- polarisabilité α **32**
- polonium (Po), propriétés 392
- polyanions
  - formation 155-6
  - polyborate 336
- polyatomiques
  - ions, séquence des atomes dans la nomenclature 677
  - molécules
  - orbitales moléculaires 94-104
  - séquence des atomes 677
  - théorie de la lisison de valence 78-81
- polycations 401
  - des chalcogènes 396
  - par polymérisation des ions aqua 156-7
- polydentates, ligands **220**
  - complexes des cations du Groupe 2 289
  - complexes lanthanides 562
- polyhalogènes cationiques 415
- polyhalogénures **415-17**
- polyiodures 415-16
- polymère vivant **599**
- polymères silicones **366**
- polymérisation par ouverture de cycle **599**
- polymorphisme
  - éléments du groupe du bore 333
  - métaux **41-2**
- polyoxo, composés
  - formation 155-6
- polyoxoanions 157-8
- polyoxométallates **298-300**
- polyprotiques, acides **147-8**
- polysulfures 312
- polytypes **37**
  - disulfures du bloc *d* 638
  - structures métalliques 39
- porosité des catalyseurs hétérogènes 600-1
- porphyrines
  - à piquets **653**
  - molécule porphyrine-amide-quinone 671
- positon (e^+) 5
- potassium (K)
  - cycle de Born-Haber pour le chlorure 53
  - précipitation quantitative 517
  - siliciure 369
  - vanadate, catalyseur 608
- potentiel chimique **107**
- potentiel standard des espèces voisines d'un diagramme de Latimer 198-9
- potentiels de réduction 184-93
  - disilaéthènes 527
  - des médiateurs de transfert électronique dans les systèmes biologiques 659
- potentiels standard **185-6**, 187(T), 693-714
  - halogénures 410
  - hydrocarbures conjugués 512(T)
  - influence sur la formation des complexes 207-8
  - ion argent 313
  - ion cadmium 313
  - ion cuivre 313
  - ion zinc 313
  - métaux alcalins 287
- potentiels, présentation schématique 197-207
- Powell, Herbert 75
- principe de construction **20-3**
  - configurations des complexes des métaux *d* 229-30, 238
  - molécules 88
- principe de Franck-Condon **452**, 487
- principe d'exclusion de Pauli **17**, 440
  - orbitales moléculaires 83-4
- prisme rectangulaire 304-5
- prisme triangulaire, structure de coiffée 218
  - complexe d'ytterbium 322
  - complexes 217
  - disulfures du bloc *d* 310
  - organogermanes 529
  - sulfures 639
- procédé Claus pour la préparation du soufre par oxydation **184**
- procédé Czochralski **183**
- procédé Haber **278**, 378
- procédé Hall-Héroult **183, 333**
- procédé Monsanto **596**
- procédé Pidgeon **178**
- procédé sol-gel **636**
- procédé Wacker **597-8**
- processus à deux équivalents **490**
- processus à un équivalent **490**
  - déplacements 1,2 dans les processus fluxionnels 569-70
- prochiralité des alcènes **592-3**
- promotion, théorie de la liaison de valence **79**
- propan-2-ol, spectre infrarouge 262
- propriétés magnétiques, ions lanthanide 322
- protéines fer-sofre 659-61
  - nitrogénase 668
- protium, *voir* hydrogène
- protolyse
  - composés organométalliques 509
  - formation de l'arsine et de la stibine 278-9
  - réactions des halogénures de bore 334-5
  - réactions des halosilanes 524-5
- proton acide **149**

Éléments sous droits d'auteur

- protonation
  - des liaisons métal-métal des composés organométalliques 577
  - synthèse des composés hydrogénés par – 267, 280
- pseudohalogènes **412**
- pseudohalogénures **412**
- pseudorotation de Berry **216**
- pyramide carrée
  - complexes en – 215-6, 460
    - des métaux du bloc *d* 302
    - nitruro 298
  - structure de –
    - interhalogènes XF_5 414
    - pentaphénylantimoine 532
- pyramide triangulaire, structure de
  - complexes 215-16
  - phosphore noir 376
- pyrite 638
  - structure de – 311
- pyrolyse, réactions de **276**
  - formation des boranes et des borohydrures 345
- pyrométallurgie **180**
- quantification de l'énergie **11**
- quartz
  - comportement piézoélectrique 631
  - point de ramollissement 366
- quartzite, réduction par le coke 182-3
- Quinke, Friedrich 537, 547, 606
- quotient de réaction **187-8**
- radon (Rn)
  - composés 432
  - abondance relative 429
- rampe à vide chimique 271
- rapport des rayons ρ **50**
- rayon covalent **23-4**, **71**
- rayonnement β lors de la formation des éléments lourds 7
- rayons atomiques 23-6
  - des métaux 42-3
- rayons de Goldschmidt des éléments 43, 50
- rayons ioniques 23-6, **49-50**
  - et stabilité 60
- rayons X
  - bandes d'émission **109**
  - spectre d'émission des – de l'oxyde d'aluminium 109
  - *voir aussi* diffraction des rayons X
- réactifs de Grignard **514-15**
  - préparation des composés organométalliques des alcalino-terreux 513-14
  - préparation des alkyl- et arylboranes 335
  - préparation des organoboranes 517
  - synthèse 504
- réaction de condensation
  - pour former des clusters métalliques 576
  - effet template 222-3
- réaction de déplacement
  - formation des complexes vue comme une **166**
  - des ligands 565
- réaction de fusion pour la formation des éléments légers 5-6
- réaction d'insertion **639-40**
  - processus catalytiques 588-9
  - enzymes du cytochrome P-450 664
- réaction dissociative
  - de substitution **246-7**
    - mécanisme 551-2
  - déterminante de la vitesse 471
  - mécanisme **469-70**
- réaction du gaz à l'eau 256
- réaction rédox non complémentaire 190
- réactions associatives 246
  - activation, dans la substitution octaédrique 480-1
  - étape déterminante de la vitesse **470-1**
- réactions de coupure
  - de C–H dans les composés organométalliques 571-2
  - des bases de Lewis 345
  - des boranes 345
- réactions de redistribution **505**
  - synthèse de composés du Groupe 14/IV 522-3
  - synthèse des organohaloboranes 517
- réactions de substitution **166**
  - des carbonyles 485, 551-4
  - des complexes carrés plans 471-6
  - des complexes des métaux *d* 240
  - ou de fragmentation des clusters métalliques 577
- réactions d'élimination dans les processus catalytiques 588-9
- réactions hétérogènes acide-base 173-4
- réactions horloge 420
- réactions photochimiques immédiates **493-4**
- réactions photochimiques
  - activation des métaux carbonyles 568-9
  - dans le smog 384, 391
  - photosynthèse 669-71
  - rédox 493-5
  - transitions dans les systèmes à liaison métal-métal 494
- réactions photochimiques retardées 493-4
- réactions rédox 177-210
  - acétylène et métaux 363
  - complexes du bloc *d* 485-93
  - ions métalliques du bloc *d* 301
  - ferrédoxine 312
  - formation de composés d'intercalation du graphite 362
  - éléments du Groupe 12 313-14
  - demi-réactions 185-9
  - oxoanions et osoacides halogénés 419-22, 424
  - groupe de l'azote 380-9
  - propriétés des oxoanions du soufre 397-8
  - coupure réductrice 512
  - métaux des groupes *s* 286-7
- réactivité
  - composés organométalliques des blocs *d* et *f* 570-2
  - schémas de – pour la substitution des ligands 468
  - variation de la – des halogènes 410-11
- réchauffement global 257
  - effet de serre **359**
- recouvrement des orbitales **83**
  - formation des complexes acide-base de Lewis 164
- réducteurs **177**
  - monoxyde de carbone 359
  - hydrazine 386
  - métaux 284
  - phosphore, composés phosphorés 389
  - silane 277
  - ions des métaux 3*d* 300
  - eau 193, 279
- réduction **177-210**
  - catalytique 590
  - étape de l'extraction de l'or 184
  - formation des métal-carbonylates 554
  - composés du phosphore 377
  - par l'eau 194
- réflexion 118
- reformage à la vapeur pour la production d'hydrocarbures 256
- règle de Hägg **364**
- règle de l'octet **65-70**
- règle de non croisement **446**, 487
- règle de sélection de Laporte **452-3**
- règle des 18 électrons **539**
  - pour les métaux carbonyles 541-2
- règle d'exclusion **134**
- règle du gaz inerte 539
- règles de Hund **20**, **441-2**
- règles de Pauling pour les oxoacides 152-3
- règles de sélection et intensités des bandes d'absorption **450-2**
- règles de Wade **342-3**, 400
  - origine des – 343-4
- règles de Wade-Mingos-Lauher **573**
- règles de Zachariasen **635**
- relation de Marcus 490
- relation linéaire d'enthalpie libre **478-9**
- rendement quantique des réactions photochimiques **493-4**
- répartition des masses des produits de fission de ^{235}U 325-6(T)
- repliement des chaînes, rôle du calcium 649
- représentation irréductible d'une représentation unidimensionnelle 689
- représentation matricielle, théorie des groupes 688
- représentation par segments **368**
- représentation réduite, théorie des groupes 688
- répulsion dans les structures réticulaires 55
- réseau cubique à faces centrées **37**
- réseau spatial **36**
- résidu peptidique 647
- résonance du spin électronique 457-9
- résonance magnétique nucléaire à l'état solide 686
- résonance, structure de Lewis **67-8**
- rhénium(Re)
  - complexe nitruro 298
  - complexes oxo 297
  - oxyde, structure de pérovskite 629
  - trichlorure 304
- rhodium (Rh)
  - catalyse par les complexes phosphine du – 595
  - catalyseurs 592-3
  - pour la synthèse de l'acide acétique 596
  - Rh(I)
    - addition oxydante de l'hydrogène 592
    - complexes arsane 531
  - utilisation industrielle 308-9
- ring whizzing 569-70
- Robin, M.B. 461
- Robin-Day, classification de 461
- Rochow, Eugene 31, 522
- rotation d'ordre *n* 118
- rotation interne **569-70**
- roto-réflexion **119-20**
  - et chiralité 224-5
- rubidium (Rb), énergie d'ionisation 34
- rubis 316, 454, 627
- ruthénium (Ru)
  - complexes
    - catalyseurs pour la formation de O_2 194
    - fullérènes 354
    - nitruro 298
    - pentammine 302
  - dioxyde, catalyseur 610
- ruthénocène 124-5, 565
- rutile
  - constante de Madelung 55(T)
  - structure de – 45(T), **48**
    - dihalogénures métalliques 301, 307
    - oxyde de plomb 319
    - oxydes MO_2 399
- Sabatier, Paul 606
- salen, complexe de cobalt 652
- sandwich, composés 563
- saphir 316
- saturation fractionnaire en oxygène, α **654**
- scandium (Sc)
  - électrons de valence 23
  - oxydation par l'eau 194
  - sous-halogénures 303
- Schlenk, Wilhelm 508, 514
- Schottky, W. 617
- Schrödinger, Erwin 11
- Schützenberg, P. 537
- sel de Zeise 542, 561
- sel gemme
  - constante de Madelung 55(T)
  - structure de – **45-6**
    - carbures métalliques 363
    - halogénures des métaux du bloc *s* 287
    - hydrures du Groupe 1 263
    - monoxydes des métaux 3*d* 625-6
    - monoxydes des métaux du bloc *d* 301
    - oxyde de cadmium 314
    - oxydes des ions M^{2+} 399
- sélénium (Se) 392
  - cation 401
  - électrons de valence 23
  - halogénures 393(T)

Éléments sous droits d'auteur

oxoanions 398
rayon covalent 71(T)
séléniures métalliques 399-400
sélénium gris 392
sélénium noir 392
sels, nomenclature 678-80, 679(T)
semi-conducteurs **105**, 110-12
extrinsèque 112
préparation du silicium poue les – 364
semi-conducteurs de type n **112**
semi-conducteurs de type p **112**
semi-conducteurs extrinsèques 112
semi-conducteurs intrinsèques **108-9**
semi-métaux **108**
bismuth **377**
sens de variation
des points d'ébullition des composés fluorés 411
de la force des liaisons des composés organométalliques 503
des propriétés des halogènes 408-11
de la vitesse des réactions rédox 421-2
séquences d'empilement des disulfures 638
série de Clebsch-Gordan **439**
série de Irving-Williams **244**
série électrochimique **186-7**
série néphélauxétique **447**
série spectrochimique **228**
ordre des ligands 240
Sidgwick, Nevil 74, 539
silaéthènes **527**
silanes 260, 275-6
silazanes **524**
silice 376
silicium (Si) 107
carbure
formes allotropiques, structure de wurtzite 47
intervalles de bande 111(T)
polytypes 39
chlorure, distillation fractionnée 182
composés carbonés du – 364
composés silicium-oxygène 365-6
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
extraction par réduction 182-3, 351
fixation du ligand pentaméthylcyclopentadiényle au – 528
fluorures, acide de Lewis 162
obtention 333(T)
organométalliques en chaîne 525-6
pur, préparation à partir du silane 276
rayon covalent 71(T)
siliciures 369-70
tétrachlorure, groupe ponctuel 121(T)
silicium amorphe 276
silicones **524**
siloxanes, synthèse **524-5**
smog, réactions photochimiques 384
sodium (Na)
chlorure, coordinence (6,6) 50
configuration de l'état fondamental 21
dans l'ammoniac liquide 290
dans les zéolites 369
dopant de l'alumine-β 623
naphtalure 500, 502, 511-12
rayon atomique empirique 42-3
réaction avec le tétrachlorure de carbone 357-8
solides ioniques 44-62
solides unidimensionnels **109-10**
solides, préparation 290-1
solides
ioniques, structures caractéristiques 47(T)
structure électronique 106
structures et propriétés 615-43
structures simples 35-64
théorie des orbitales moléculaires 104-13
solubilité et enthalpie réticulaire 61-2
solution solide interstitielle **43**
des non-métaux 44
solutions métal-ammoniac **290**
solutions solides
CrO dans CuO 626
interstitielles **43**
par substitution **43**
solvant de cristallisation **212**
solvant de cristallisation **212**
solvants basiques 170
solvants non-aqueux 171
synthèse utilisant des – 396
solvants
acides et neutres 172-3
en tant qu'acides et bases 170-2
non-aqueux 396
solvatochromie **448**
somme directe d'une représentation unidimensionnelle 688
soufre (S)
complexes sulfuro des métaux du bloc *d* 311-12
composés azotés, structures 402
composés carbonés 361
dihalogénures de sulfuryle 397
dioxyde, base de Lewis 163
dioxyde, solvant acide mou 172
dioxyde, structure de Lewis 66
enthalpie moyenne de liaison 72(T)
extraction par oxydation 184
halogénures 392-3, 393(T)
hexafluorure
centre de symétrie 119
forme 74
groupe ponctuel 121(T)
orbitales moléculaires 99-100
oxoanions, propriétés rédox 397-8, 397(T)
oxydes 395-7
propriétés 391-2
rayon covalent 71(T)
réaction directe avec l'oxygène 607-8
sulfate, structure de Lewis 66(T)
sulfite, structure de Lewis 66(T)
sulfures 309-12
non-stœchiométriques 620
trioxyde, acide de Lewis 163
sous-couches **12-13**
spectre de dichroïsme circulaire **455**
spectres de phosphorescence, rubis 454
spectres de résonance paramagnétique électronique **457-9**
spectres du premier ordre, résonance magnétique nucléaire 684-5
spectres électroniques des atomes 438-43
spectres électroniques
des atomes 438-43
des complexes 437-65
des disilaéthènes 527
spectres photoélectroniques
ammoniac 97-8
ICl 413
[$Mo(CO)_6$] 239
azote 85
spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 135
spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)
déplacements chimiques de l'hydrogène 255
ligands carbonyle 548
pour détecter les atomes d'hydrogène dans les composés 255
processus fluxionnels 570
spectre ^{1}H 598
effet de l'europium 323
spectre ^{1}H d'uncomplexe de ruthénium 571
spectre ^{11}B de $[B_{11}H_{14}]^-$ 348
spectroscopie de résonance Raman 451
spectroscopie micro-ondes, structure des complexes à liaison hydrogène 262
spectroscopie photoélectronique 84-5
composition des surfaces métlliques 603
énergies des orbitales moléculaires par la – 239
ultraviolette **84-5**
bandes d'émission des rayons X 109
spectroscopie photoélectronique ultraviolette (UV-PES) **83-4**
spectroscopie Raman 135
résonance 451
spectres des carbonyles 548
vibrations actives **134**, 138
sphalérite
constante de Madelung 55(T)
structure de – 45(T), **46**
nitrure de bore cubique 337
sulfures de zinc et de cadmium 636-7
sphère de coordination primaire **212**
sphère externe
complexe de – **212**
énergie de réorganisation **487**
transfert électronique **190**
réactions du cytochrome 662
sphère interne
complexe de – **212**
transfert électronique de – **191**
réactions 489-91
mécanisme rédox **486**
énergie de réarrangement **487**
spin électronique **13**
spin faible, complexe à **230**
spin fort, complexe à 230
spin(s)
appariés 17-18
règles de sélection 450-2
spinelles 628-9
structure des – **49**
SQUID (dispositif supraconducteur d'interférence quantique) 231
stabilité de l'eau, domaine de 193, **195**
stabilité thermique des solides ioniques, relations de taille 58-60
stannaéthènes 529
stéréochimie
substitution octaédrique 481-2
sélective contrôlée cinétiquement 593
substitution des complexes carrés plans 475
stéréospécificité de l'oxydation du cytochrome P-450 665
stibine 278-9
Stock, Alfred 270, 276, 338, 340, 345, 516
Stone, F.G.A. 576
strontium (Sr), décomposition du carbonate 59(T)
structure atomique 3-34
structure *closo* *342*
structure compacte **36**
de sphères identiques 36-7
hexagonale **37**
trous dans une 37-9
structure cubique centrée **41**
éléments présentant la 38(T)
structure cubique compacte **37**
éléments présentant la 38
structure cubique primitive **41**
éléments présentant la – 38
structure d'antiprisme carré
complexe octacoordiné du lanthane 322
anion interhalogène 416
structure d'arséniure de nickel 45(T), **47-8**
méthylpotassium 501
monosulfures des métaux *d* 310, 637
structure électronique
et liaison 227-40
influence sur la substitution des carbonyles 553
structure icosaédrique
de l'ion borohydrure 342
du bore 333
structure moléculaire 65-115
symétrie 117-41
structure *nido* des clusters de bore **342-3**
structure octaédrique
des anions interhalogène 416
déformée trigonalement 217, 416
structure prismatique carrée des composés organométalliques du silicium et de l'étain 529
structure prismatique pentagonale des composés organométalliques de l'étain 529
structure pyramidale des complexes trihalo de l'étain 318-19
structure tétragonale du carbure de calcium 362
structure
arachno des boranes **343**

Éléments sous droits d'auteur

  atomique 3-34
  blende de zinc **46**
  caractéristique des solides ioniques 45-9
  carbure de calcium 362
  carte de – **50-2**
  chlorure de césium 287
  corindon 626-7
  corrélations de – des borohydrures 344-5
  cubique centrée **41**
  éléments présentant la – 38
  cubique primitive **41**
  éléments présentant la – 38
  en couches des disulfures 310-11
  hexagonale 337
  icosaédrique
    bore 333
    ion borohydrure 343
  marcassite 310
  monosulfures et disulfures du bloc *d* 310(T)
  nido des clust'ers de bore **342-3**
  octaédrique des anions interhalogènes 416
  prismatique pentagonale des composés organométalliques de l'étain 529
  pyramidale des complexes trihalo 318-19
  pyrite 310
  rationalisation de la – 49-52
  tétragonale du carbure de calcium 362
  voir aussi antifluorine ; compacte ; fluorine ; moléculaire ; arséniure de nickel ; pérovskite ; sel gemme ; rutile ; sphalérite ; pyramidale carrée ; wurtzite.
structures cristallines **36**
structures planes, *voir* structures carrées planes
substitution associative **246**
substitution d'un complexe carré plan, influence de la pression 475
substitutions nucléophiles **468**
sulfures en couches 637-41
superacide **163**
superéchange, dans l'antiferromagnétisme **630**
superoxyde(s)
  ion 287
  des métaux alcalins 399
supraconducteurs **105**, 112-13, 632-4
  phases de Chevrel 641
  contenant du lanthane 323
  voir aussi conducteurs
supraconducteurs haute température (HTSC) **112-13, 632**
surface frontière des orbitales atomiques **16**
surface
  acides de – **173**
  spécifique des catalyseurs hétérogènes 600-3
  sites métalliques de – des catalyseurs hétérogènes 602-4
  migration à la – des métaux catalytiques 606
surtension η **184**
  cellule électrolytique 609-11
  composants de l'accumulateur au plomb 319
  dans l'oxydation par l'eau 194
  et vitesse de réaction 189
  formation d'hydrogène 257-8
susceptibilité magnétique, mesure de la 231
symétrie des groupes ponctuels **117**
symétrie des vibrations moléculaires 132-9
symétrie
  applications 124-5
  des complexes tétraédriques 213-14
  des orbitales 126-32
  des vibrations moléculaires 132-9
  éléments de – **117-20**
  groupe ponctuel **117**
  opérations de – **117-20**
  spectres de vibration 138-9
  structure moléculaire 117-41
  type de – **127**
synthèse
  de composés hydrogénés 267
  de polycations 396
synthèses à basse température **624**
systèmes cycliques
  catalytiques 585-6
  composés organométalliques de l'arsenic 533
  cytochrome P-450 664-5
  ligands polyène 563-70
systèmes métal-métal des complexes prismatiques rectangulaires 305, 306-7(T)
tableau périodique **8**
  format du – 22-3
tableaux de caractères 715-21
  des groupes 689
  interprétation des 128-30
  origine des 687
  et notations de symétrie **126-8**
talc 367
tamis moléculaires **367-9**
  composition et propriétés 368(T)
tantale (Ta)
  disulfure 311
    cristallisation 637
    structures 638
  clusters octaédriques 304
  polyoxoanions de Ta(V) 157
Taube, Henry 486
technétium (Tc) par émission β de Mo 7
Teflon 357-8, 428
tellure (Te)
  degrés d'oxydation 315
  enthalpie moyenne de liaison 72(T)
  halogénures 393(T)
  oxoanions 398
  propriétés 392
  rayon covalent 71(T)
  tellurures métalliques 399-400
température de Curie, T_C **630**
température de transition vitreuse T_v **366, 635**
température
  et comportement magnétique 631
  et polymorphisme des métaux 42
  influence sur la substitution d'un complexe carré plan 475
template
  effet **222-3**
  synthèse **222-3**
termes **438**
  énergies 441-2, 444-5
  symboliques **440**
  moléculaires **444**
termes spectroscopiques
  corrélations 445(T)
  transitions du champ des ligands 444
termes symboliques moléculaires **444**
terre à diatomées, silicium dans la 648
terres rares **321-4**
tétraborane, synthèse 345
tétrabromoborate, anion 335
tétracoordination 213-15
  et structure électronique 233-6
  oxyde de lithium 288
  des organobérylliens et des organomagnésiens 513-14
  de l'ion periodate 421-2
  des ions métalliques 3*d* avec les ions halogénure 301
tétracyanoéthène (TCNE) 160, 561
tétraédrique(s)
  complexes
    carbonyle 547
    structures électroniques 234
  coordination – de l'oxyde de zinc 314
  trous – des structures compactes **38-9**
tétraéthylplomb 528
tétrafluoroborate, anion 335
tétrafluoronickelate(II) de potassium 632
tétrahalométhanes, propriétés 357-8
tétrahydroborate, ion 273-4
tétrahydrofuranne (THF) 171
tétramésityldisilaéthène 527
tétraméthyldiarsane 533
tétranitrure de tétrasoufre 402
tétraphénylarsonium, ion 532
tétraphénylborate, snthèse 517
thallium (Tl)
  classification 332
  composés organométalliques 521
  électrons de valence 23
  obtention 315
  point de fusion 316
théorie de Marcus 663-4
théorie des groupes **117**, 687-90
théorie du champ cristallin **227-33**
thermochimique(s)
  corrélations – avec l'énergie de stabilisation du champ des ligands 233
  cycles –
    enthalpie de formation du fluorure et du chlorure de sodium 410
    demi-réactions d'oxydation du lithiium et du césium 287
    chlorure et fluorure de sodium 406
  rayons – et enthalpies réticulaires **57**
thermodynamique(s)
  paramètres d'acidité 169-70
  aspects – de l'extraction 178-81
  stabilité des composés hydrogénés 266
  stabilité de la cage fer-soufre 312
  stabilité des degrés d'oxydation des métaux 3*d* 292
  modèle ionique des propriétés – des solides 45
  voir aussi enthalpie, enthalpie libre, entropie, équilibre, constante d'équilibre.
thionyle, dihalogénures 397
thiosulfate, ion 152, 398
thorium (Th) 321, 324-5
thulium (Tm) 320
titane (Ti)
  carbure formé lors de l'extraction pyrométallurgique du métal 181
  configuration d^2 de Ti^{2+} 440
  dioxyde, caractère amphotère 155
  configuration électronique 22
  minéraux 291(T)
  monoxyde 617-18
  oxyde
    plans de cisaillement cristallographiques 619
    conductivité électrique 626
Tolman, angle de cône de – des ligands 480(T)
Tolman, C.A. 479
torsion de Ray-Dutt **484**
toxicité, composés toxiques
  antimoine 530
  arsenic 389, 530
  béryllium 514
  bismuth 530
  cyanure d'hydrogène 361
  hydrures d'arsenic et de phosphore 278-9
  mercure 313
    dans les composés organomercuriques 516
  monoxyde de carbone 359
  nickel carbonyle 549
  oxyde d'azote(IV) 384
  oxydes de ruthénium et d'osmium 295
  oxygène singulet dans le smog 391
  plomb 315, 528
  radon 429
transfert de charge du ligand au métal (TCLM) **447**, 448-9
transfert de charge du métal au ligand (TCML) **447**, 449-50, 494
transfert de charge
  bandes de 164, 447-8
  transitions de **165**, **447**
  réactions rédox 494
transfert de proton, équilibres dans l'eau 144-8
transfert électronique
  déplacement de CO des carbonyles 554
  et surtension 190-1
  protéines fer-soufre 660
  vitesse du –, dans les protéines rédox 662
transition interdite **450**

Éléments sous droits d'auteur

CHIMIE INORGANIQUE

• SHRIVER • ATKINS •

Traitant de la chimie de plus d'une centaine d'éléments et de leurs combinaisons, **la chimie inorganique** constitue un vaste et important domaine qui s'étend de la nature et de la structure des minéraux à l'intervention des métaux dans les structures biologiques en passant par la conception de matériaux nouveaux.

Destiné aux professeurs et étudiants de 2e cycle en chimie, cet ouvrage permet de comprendre les principes et les faits essentiels de la discipline de manière très didactique. La nature des différents sujets et l'importance accordée à chacun d'entre eux ont été choisies dans le but de donner au lecteur une vue cohérente et compréhensible de la chimie inorganique. Les faits chimiques sont interprétés dans leur contexte, les réactions et les structures sont présentées dans le cadre des **principes fondamentaux** de la chimie et des **évolutions des propriétés dans le tableau périodique**.

La **structure** en trois parties - fondements, chimie systématique des éléments, sujets d'avant-garde -, la **clarté** et la **rigueur** du texte, la qualité des **illustrations**, la pertinence des **exemples** et des **exercices** proposés à la fin de chaque chapitre en font un outil pédagogique de tout premier plan.



ATKINSINO 11-0110
ISBN 2-7445-0110-7